KUNSTSTOFFE

SIGILLVM VNIVERSITATIS CALIFORNIENSIS
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von

Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Brennert** (Dresden a. E.), Dr. Rudolf **Drimar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Soran), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Posnań), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. Arthur **Klein** (Peet), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hessen), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N. J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von

Dr. Richard Escales.

II. Jahrgang.

München 1912
J. F. Lehmann's Verlag

Photo Offset Reproduction
JOHNSON REPRINT CORPORATION
NEW YORK

Printed in the United States of America

The Murray Printing Company, Cambridge, Massachusetts

TP1
K8
v.2

INHALTS-VERZEICHNIS.

I. Originalarbeiten.

Seite

A. T., Gutachten 225

Beltzer, Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Massen aus Zellulosexanthogenat (Viscose) 41, 67* 85, 111, 127
— Neue Zelluloselösungen und ihre Anwendungen 198, 223
— Formaldehydeinwirkung auf künstliche Seide, Zellulose und Stärke 242

Bernstein-Kindscher, Ein Beitrag zur Kenntnis der Kaltvulkanisation des Kautschuks 8

Bönner, Die Bearbeitung von gegerbtem Leder mit Nitrozellulose 21

Kettler, Neuere Grundstoffe und Präparate der Lackbranche 9
— Ueber Terpentinölersatzmittel 5
— Neue Fortschritte in der Herstellung und Verwendung von Metallbronzen 44
— Ueber die Veredlung der Textilstoffe 361, 369, 384

Clemens, Die graphische Berechnung der Nitrierbäder 351

Dietz, Die Fabrikation des Kunstleders (Pegamoid) 101, 124
— Kritische Betrachtungen über die Verfahren zum Wasserdicht- und Flammensicher-Imprägnieren von Geweben 145

Finkh, Zellulose-Acetate und andere organische Säureester der Zellulose 21, 41, 61
— Schädlingsbekämpfungsmittel 131, 141

Fritz, Ueber die Bleichentfärbung der Linoleum 27

Gielen, Die Herstellung von Leim und Gelatine 161, 208, 227, 244
— Im Gewerbe, in der Industrie und im Haushalt verwendbare Kitte 321, 346
— Die Verfahren zur Behandlung des Holzes mit Chemikalien zum Zwecke gegen die verschiedenen Fäulnisse beständige Produkte zu erzeugen 349, 369

Gummer, Ueber den ätherischen Kautschuk (vom wissenschaftlichen Standpunkt) 241

Herzog, Mikroskopische und mechanisch-technische Prüfungen der Baumwolle 184

Hoffmann, Kalender für Kautschuk 61
— Vorrichtung zum Vulkanisieren von Kautschuk 141, 164, 181
— Die Aufbereitung von vulkanisiertem Kautschuk 346
— Maschinen zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen 431, 470

Hofmann, Der synthetische Kautschuk (vom Standpunkt der Technik) 410

Jroschek, Kritische Betrachtungen der bayerischen Verordnung für Zelluloidbetrieb und Zelluloidlager 46

Koerck, Die Herstellung wasserdichter und feuerfester Stoffe durch Imprägnieren von Geweben 19, 32, 56

Koenig und Fleck, Die Verfahren und einige typische Vorrichtungen zum Abscheiden des Kautschuks aus den Milchsäften kautschukliefernder Pflanzen in technischer und ökonomischer Beziehung 109, 124, 148, 166

Lecerf, Tabellarische Uebersicht der Patente und wichtigsten Veröffentlichungen betr. die Kautschuksynthese und die Herstellung der hierzu erforderlichen Ausgangsstoffe 341
— Tabellarische Uebersicht über die aus der Patentliteratur bekannten Verfahren und Vorrichtungen zum Vulkanisieren der Kautschuks, der Guttapercha u. dgl. 361, 386

Mitscherling, Die Nitro-Kunstseide 261, 284, 304, 324

Perdin, Herstellung und Polymerisation von Butadien, Isopren und ihren Homologen 304

Riedrich, Fortschritte in der Herstellung von künstlichem Kautschuk 121

Schell, Die Herstellung der Steingutnetze 12
— Die Harze 45, 71, 93

Spencer, Papierstuck oder Zellstoffgarne 121, 446, 466

Stridbeck, Schadhafte Kunstseide-Luftspinnen 281
— Beiträge zur Kenntnis der Nitroseiden 401, 428

Steinitzer, Streiflichter durch die Industrie plast. Massen 1

Steinfurgen, Die neuen Fabrikbauten der Delmenhorster Linoleum-Fabrik 202

Schwarz, Die Fällbäder für die Herstellung von Viskoseseide 444

Tix, Ueber die Bestimmung der Mineralstoffe (Füllstoffe) in Kautschukwaren 381, 409

Weselitzky, Kunstharz Marke „Cualith" und seine Verwendung 181, 203

Willich, Einige Betrachtungen und Untersuchungen über Metallfäden 61

Wurden-Schmal, Bemerkungen zur Fabrikation des Kunstleders 183

Woodbury und Kutzelnig, Formaldehydhärtung (Aneinanderkleben der Zellulose) 326

Zimmer, Ueber bunte Lackeffekte 4
— Zaponlacke 301

II. Namen-Register.

(Die fett gedruckten Ziffern bedeuten Originalartikel, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)

Seite

A.

Adamson 215*
Adler u. Gilles 235*
Ahrens 141
Albert u. Schrand 285*
Alexander 32, 72, 341*
Alexander-Fornasky 438*
Andés 252
A. T. 225

Aufhäuser 144
Austerweil 88, 314*
Aylsworth 335*

B.

Backeland 79, 214*
Bad. Anilinfabrik 114*
134*, 147, 355*, 397*, 393* 414*
Bapst 356
Bartels 393*
Bary 433
Bayer 234*
Bayer u. Co. 35
Raymond 213*
Beadle 474
Beadle u. Stevens 67, 211, 212, 308
Beaver u. Charmont 114*, 211*
Becher 175, 313
Beer 115*
Beltzer 41, 66, 85, 111, 177, 132, 139, 201, 225, 242
Beltzer u. Parsen 15
Bernstein 266*, 295*, 334, 457
Bernstein-Kindscher 382
Berry u. Thornley 37,*
Betzel 437
Bertram, Gillespie u. Mathew 74*
Beyer 99*, 355*

M288142

Seite

Blaise 419*
Blair 271*
Boerma 59*
Boggs 473
Bloch 291
Bolsen 213* 235* 353*
Bonnaud 273*
Bonwitt 335
Borrowman 97
Boryslawer 176*, 295*, 336*
Bouvet 27*
Both 313, 415
Bottler 9, 28, 206, 361, 488, 494
Boull 219*
Bourdon 251*
Bourgeois, Nieuwland u. Le Clerq 133*
Brandenberger 5*, 177*, 314*, 336*, 355*, 464*
Bridge 1*, 1 [illegible], 195*, 273*
Briggs 203
British Cellulose Manufacture Merta 37*
Britland u. Potts 211
Brinkert 45*
Brown 31*
Bruno-Glühkörper-Akt.-Ges. 57
Buchner 37
Burdin 17*
van der Burg 137*, 316*
Burghardt u. Wilke 138*
Burill 230*
Burt 191*

C

Cahen 133*, 156*
Callander 152*
Campell 274*
Caoutchouc d'Archipel 77* 157*
Carl 171 66* 213*
Carroll 193*
Casals 31*
Cartaert 355*
Chantillon 16*
Charbyson 35*
Chem. Fabrik Grünau 34*
Chem. Werke Byk 115*
Chéneau u. Hilm 98
Chisholm 275*
Clark 99*
Clarkson 134* 211*
Clement 17* 37, 394
Clément u. Rivière 138 436
Cleuth 13
Cobb 60*
Coddington 284
Coffey 214*
Cohen 291
Colin 115*
Collier 235*, 113*
Collier u. Crossley 375*
Comey-Vincent 77*
Comp. franç. applic. Cellulose 200*
Compagnie Caoutchouc de l'Archipel 77*, 147*
Continentale Caoutchouc-Co. 336*
da Costa 73*
da Costa u. Bridge 346
146*
Courtauld u. Cie. und Nipper 16*
Cox 157*
Croll und Bevan 343
Crudell Rubber Washing Co. 174*

D

Darling 27*
Dibange 76*, 147* 311*
Delpech 233* 343*
Delpy 393
Denis 284*
Desoreaud 275*
Dery 487*

Deutsches Kautschuk u. Guttapercha 231*
Dessau 476*
Detrick 231*
Dieser 335*
Dieterich 242
Otto 204, 113, 100
Dobler 2[illegible]*
Dorr 474*
Dörflinger 33*
Draper u. Davis 191
Dreyfus 15* 414*
Drew 2[illegible]*
Ducci 393
Duclaux 331*
Dineur und Touchy 231*
Duisberg 30
Dunn 414*
Dupont 359*
Durst 181 124, 145
Dybowski 2[illegible]*

E

East 5, 5*
Eberhard 3[illegible]*
Eichengrün 31* 95* 15*
Eisenfelder Farbenfabriken 135*, 207*, 273*, 192*, 293*
Eisäser 156*
Elsner u. Meyer 47*
Empire Cream Separator Co. 111*
Erisan 283
Essmann 27*
Esly Christiansen Farrington Works 215*
Escalas 46
Esch 97, 263

F

Falk 38*
Farbenfabriken Bayer & Co. 134* 137*
313* 3[illegible]5* 414*
Fillingham 111
Fink 476*
Fink u. Kaflicka 131*
Fischer 28, 48, 54, 131, 164, 418
Flamant 212
Flasing 414*
Flatt 332
Fol 435
Forel 3[illegible]*
Fox und Myers 114*
Frank 8 98, 211, 265
Frank T 97
Frankfurter 435
Frankenberg 313
Frank u. Markowski 218, 213
Friedrich 11*
Fritz 92
Fuchs 143*

G

Gallert 313* 164*
Gall 19*
Gannsler 22*
Gardener 97
Gardner 475
Gate 335*, 337*, 375*
Gautschi 71*
Gempacher 38*, 118*
Gerard 33*, 271* 43*
Gesellschaft Akt.-Ges. 571, 58*
Gleason 265*
Gotty 265*, 274
Goldschmidt 111
Gossalin 37*
Gottlob 37
Gray Osborn, Stocks u. White 24*
Grenipe 332
Grüter 212
Grell 11
Großmann 211
Grünberg 227*
Guillagni 18*, 156*

Günther 118*, 215*
Günthner 146*
Guignet 375*
Gutschi 371

H

de Haen R 23* 353*
Halbach u. Bechmann 336*
Halm 161, 208, 227, 262, 281, 368, 424, 448, 481
Hamel-Monnier 59*
Hanauer Kautschukfabrik G. m. b. H. 2[illegible]*
Hanseatische Gummiwerke Rubivior A.-G. 314
Harries 38, 231, 243
Hartigs 246*
Hasenclever 437
Haydock 326*
Haberich 133
Helfpern 135*
Helsing Hygienische Gummifabrik A. G. 194*
Henschel 9*
Herang 164
Hesse 27*
Hildebrand 412
Hildebrand-Lanthy Co. 315*
Hirschrich 117* 134* 145*
Higgins 114, 293
Hill 377*
Hinz 4.6*
Hirschsohn 97, 232, 270, 455
Hirschsohn und Kautscher 113, 210, 391
Hoch 333
Hodgkinson 11*
Höpfner u. Burmeister 411
Hoffmann 31, 141, 185, 187 282, 346, 431, 470
Hoffmann
Hofmann 246
Holbrook 98
Holländische Pretinos Maatschappy 315*
Holländische Zijde Mij. 35*
Hopkins u. Morgan 452*
Hunt 235*
Howard 1*
Hübner 16*
Hübener 231
Hyde u. Pinty 177*

J

Jacquemin Hérand u. Villedieu 1*
Jaeckel 58, 84, 407
Jaquin 98
Johnshauser 1*
Jeffrey u. Nelson 3.6*
Internationale Kautschuk-Exter-Ges. 351*
Johnson 114*
Johnson 253*

K

Kassau u. Rudin 114*
Kaiser 173
Kiprowski 316*
Klinck 29, 37, 38, 341 363, 396
Kanoch u. Frank 198, 198, 148, 186
Jr. Kegel 131, 154
Kelly 15* 224*, 376*
van Ten Kerkhoff 31*
Kessler 77*
Killen 76*
Klein 211
Kleinwerfers Söhne 314
Klippeller 278, 411
Knorr 456
Kobelka 4.6*
Kaschitzky 239*
Koesch 4.1
Kolb 131*
Kolb 45*
Kolling Hartmann und Jaller 1[illegible]*
Krause 192

Kremann 133
Köller 19*

L

Lach 115, 194*
Lance 176* 211*
Lebloé 15* 2[illegible], 262*
Lapplaus 1[illegible]*
Lacapin 17*
Lamm u. Capelle 31* 195*
Lawes Wittenoange 314*
Lebaid u. Degeorge 34*, 135*
Ledoux 115*
Lederer 15* 284*
Legrand 353*
Lehner 2[illegible]
Levin u. Wynnsley 37
Lilienfeld 239*, 255*, 192*
3[illegible]*
Lilley 34*
Lingston u. Colpoy 235*
Linsmayer 35* 354*
Lindsay 77* 131
Lipman 3.3*
Lorenz 471*
Lorenz 54
Lueck 17*
Lux 372*
Luxberg, Graf 260

M

Marcusson 90
Marks 1* 145*
Marckwald 98
Massolas Roberts, Cillard u. Bonwitt 314
Massot 155
Matthews u. Strange 134* 193* 354*
Maude 311*
Mazursky 157*, 214*
Mallert 194*
Merkel und Manissadjian 77*, 99*, 254*
Metsch 275*
Metz 356*
Meyer F 99*
Meller 14
Mitscherling 281 285 308, 328
Mynssen
Mittal 311*
Mosson 1*
Morin 354*
Müller 1* 3[illegible]*, 133*
Müller u. Geiler, Franke 214*
Munge Seidl u. Dessau 271*
Murphy 4 1*

N

Nail 193
Nightingale 471*
Niederhofer 372
Noordhoff 233*
Norzagaray 115*
Norzagaray u. Esmonde
Nathan Washing Co. 356*

O

Oller 214* 2[illegible]* 274*
Oller u. Co. 76* 377*
Ost 412
Ostwald 134* 391
Ost u. Kataroma 311
Ost, Westhoff u. Gessner 14
Owens 78*

P

Pahl 96
Paly 242
Parker 253
Parow 44*
Pauer 115* 437
Pawlikowski 7*
Petersen 35*, 1[illegible]*, 213*
Pellerin 3.1*
Perkin 204, 4[illegible]5
Pfleumer 334*

Pilsen 274*
Pitts H. B. 98
Poussier 143*
Pugsley u. Co. 378*

R

Radinger, Riegler u. Lindner 272*
Ragg 313
Rassfeld 281
Radgummi-Verwertungs-Ges. 157* 27*
Rausch 17*
Raymond 34*
Reidel 32*, 43*
Reif 77*
Remy 60*
Reynaud 383*
Rheinische Kunstmühlenbrik 2[illegible]*
Rieser u. Duron 15*
Richards 273*
Richter 19
Rickmann 133, 191
Ritten 333
Robur 252* 332
Robertson 2[illegible]*
Robinson 1[illegible]*
Rosenstiel 34*
Rubber Substitute Ltd. 311*
Rutgerswerke A. G. 194*
2131

S

Salisbury 377*
Sadgnikle 177*
Schall 19 46, 71, 93
Scherrer 2[illegible]*
Schewelle 14
Schlichwerke 97
Schleifer 40*
Schmidt E. 19*
Schmitz 201
Schlt u. Co. 393*
Schulz 2[illegible]*
Schreckenbach 339
Schulz 145
Schütze 233*
Schwiebe 18, 90
Seitle u. Zirka 134
Shaw u. Cooke 36*
Siebling 371
Silberrad 235*
Smith H. 15* 4.1
Smith J 35* 213*
Sonnedon u. Co. 43*
Soc. anon. Charbonnet 20
Soc. des Celluloses Planchon 115*
Soc. expl. Hoffmann Le Congo 34*
Soc. financière et industrielle 177*
Société industrielle de photographie 33*
Société Pir Bejide 115*
Soc. Int. Asia Caoutchouc 33*
Soc. Pâte liquide 212*
Soie artificielle La 233*, 234*, 456*
Soie de Hasselles 232* 233*
Soulage 38*
Southet 31*
Spence 112
Spence u. Scott 113
Spence u. Young 391, 413
Spiller 445*
Spanner 421, 448, 475
Spriggs 3[illegible]*
Stallinger 381, 481, 498
Steinbrunner 33*
Stk. Industrie Caoutschouc 135*
Steinmar 1, 391
Stephan 33*
Stephenson 2[illegible]*
Stevens 3[illegible]

Digitized by Google

Seite
Stickgarn 207
Stoerr 8, 444
Sutten 271

T

Tarver 31* 158* 274*
Taussig u. Wolf 17*
Taylor 7* 236*
Terrenwertungs-Ges 271*
The Crull Rubber Washing Co. u. Dessau 335*
The Moore Co 1.22*
The New Eccles Rubber Works Ltd. 7* 191*
The Palatine Artificial Yarn Co 134*
Thiele 192
Thompson 214*
Tobias u. The Clock House 78*
Torrey and Marsden 32
Traube 80, 149*, 344, 375*
Traube, Gärtner und Stadler 314*
Trauchet 213*
Treitmann 270
Trevat u. Nath 195*
Turner u. Buxton 275*
Tyrer 195*

U

Udelhoven 35*
Ulrich 80
Ulz 159, 251, 341, 404

V

Valentr 334*
Vaubel u. Diller 137
Verein für Gummiwarenfabrikant 85*
Vereinig. Kunstseide-Fabriken 156*, 156*
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken 18* 5* 255* 340* 356*
Vindrier 3*
Vine and General Rubber Trust 213*

W

Weber 57, 133
Weis 11*
Weiß 433
Weisbach 136*
Weinlich 161, 305
Wiener 269
Willbuschewitz 118*
Wildmann u. Christy 35* 136*
Williams 236*
Willstätter u. Wasser 212
Wislicki 233*
Wittenweiger 193*
Wittich 61
Wohl 87* 257*
Wolf Czapek 213
Worden-Bärner 180
Worden u. Rutstein 305
Wurd 175*
Wright 114*
Weyl u. Co 157*

Y

Young u. Minnie 265*

Z

Zeitschrift f. 243*
Zeer 253
Zimmer 334
Zimmer 6, 301
Zeigmundy 253
Zwiant-Kleer 134*

III. Sach Register.

(Die fett gedruckten Ziffern bedeuten Original-Artikel, die mit Sternchen (*) versehenen bedeuten Patente.)

Seite

A.

Abfälle der Sulfitzellstoff-Fabrikation 318
Abwässer und Entwässerungsfrage in der Textilindustrie 183
Ärztliche Instrumente 8 [illegible]
Aetzkali, Reinigung von — 83
Agrikulturwirtschaftliche Einrichtungen 336*
Albuminprodukt 355*
Alkaliverbindungen 8*
Alkohol, Nitriger — für Kunstseide 197
Abkautschuk, Regenerierung von — 2.3* 2.38
Amerikanischer Harz- und Terpentinmarkt 26
Amtliche Zellstoff-Statistik und Entscheidungen in Deutschland 236
Apparat zur experimentellen Untersuchung der Heilkraftkonstanten 113
Apparat zur Oxydation 114
Appretierung von künstlicher Seide 14*
Appretur 192
Appretur der Seiden-, Halbseiden- und Samtgewebe 271 114
Asphaltkitte 282
Ausfuhr von russischem Kasein 189
Aufwickelkrommel für Fäden 78*
Azetylen ist — eine elektrisch erregbare Flamme? 19
Azetylen-Gas 239
Azetylen zu Dextrosazetin 112
Azetylierung von Stärke und Zellulose 371
Azetylierung von Zellulose 311
Azetylzellulose 157*
Azetylzellulose, Fächen von — 8*
Azetylzellulose-Folien 78
Azetylzellulose, Massive Körper aus — 282*

B.

Bakelit, seine Eigenschaften und Anwendung 19*
Balmasseife 311
Ballaststoff, Wasserlöslicher und schwer brennbarer 336
Bartbehaard, Bartbehaarter 336, 413
Bastseile 131*
Bayagarne, Mikroskopische und mechanisch-technische Prüfungen 104
Behandlung von Fällen 348
Behandlung von Kautschuk und Harz enthaltenden Stoffen 358
Behandlung von rohen und verarbeiteten Jute-, Hanf-, Flachs- und anderen Gespinstfasern 230
Berliner Platz, Vom — 218
Bericht über die Verwaltung der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie im Jahre 1911 357
Bernsteinähnliche Masse aus Kopalen 255*
Bestandteile der Stammpflanzen des Guayule-Kautschuks 32
Bilanz der bayerischen Zellstoffwerke-Fabrik 163
Bilanz der British Glanzstoff Manufacturing Co. Ltd 218
Bilanz der deutschen Kunst- oder Ar-Seide 196
Bilanz der deutschen Linoleum- und Wachstuch-Kompagnie 159
Bilanz der deutschen Zellstofffabrik 138
Bilanz der ersten österreichischen Glanzstoff-Fabrik A.-G. 192
Bilanz der Fabriques de Soie artificielle de Tubize 159
Bilanz der Hanauer Kunstseidefabrik A.-G. 2.4 439
Bilanz der Kunstseidenfabrik Oberlahnstein 358
Bilanz der Linoleumfabrik Maximilianau 218
Bilanz der vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. Kelsterbach 156* 400
Bleichen, Schwächung des Leinenfasers durch Metalloxyde beim — 243
Bleichprozess, Beeinflussung der Gewichts- und der Stärke einer Faser durch den — 111
Bleichgelatine in der Zellstoffindustrie 37
Bücherbesprechungen 18, 32, 47, 74, 98, 99, 118, 132, 133, 155, 1.5, 253, 270, 294, 314, 332, 335, 337, 413, 414, 437, 455, 456
Bottiden, Herstellung von — 329
Bottiden, Reinigung von Roh — 278
Bottiden und seine Homologe, Darstellung von — 79

C.

Chemische Analysen, Technologie der Fabrikation des Glycerins der Türkischrotöle und der Seifen 111
Chemie der Zellulose 30
Chemie des Kautschuks 119
Cellulose, Reaktionen von — 332
Cyclocellulosen 213

D

Dämpfen Wiedergewinnung von mit flüchtigen Lösungsmitteln gemischten — 115*
Dammrisse 413
Dampfkessel, Masse zur Isolierung von — 355*
Darstellung von Hautfett und Sulfitöl 155
Denkschrift der Firma Chuth 437
Denkschrift der Firma Haubold 437
Denkschrift der Maschinenfabrik Joh. Kleinewefers Söhne 314
Depeche 419
Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen 112, 138, 215
Detaxifierung von Rohseiden, Azetonöl etc. 236
Dextrin, Darstellung und Verwendung 413
Drehbank für Kautschukringe 214*

E.

Ebonit, Herstellung von gegen Chlor beständigen 266*
Einlagen-Befestigungen plastischer Stoffe 25*
Einlagestoff für Schläuche, Platten usw. 39*
Eisenbahnbefördern von gebleichten Listern 235
Elastomere 334*
Elastikprodukte, elastische, unlösliche 394*
Filatine, Verstärkung von — 119*
Elastische Massen 35*
Elastische Massen aus Nitro- oder Azetylzellulose 39*
Elastizität von Gummiwaren, Erhaltung der — 59*
Elektrolytische Imprägnierung von Holz 159
Englische Zellstoff-Kommission 179
Erhöhung der Spirituspreise 159
Erstatzstoffe 235*
Ersatzstoffe für Terpentinöl 117
Export, Qualität der — 233
Extrakte, Herstellung entwässerter 27*

F

Fabrikbauten, die neuen — der Deinenhorster Linoleumfabrik 207
Fäden aus Papier 177*
Fällen, feine künstliche — 354*
Fällen, künstliche 437*
Fällbäder für Kunstseide 17*
Fällbäder für Viskose 14*, 31*
Fällungsbäder 133*
Fässer, gelaugte 134*
Faktisches Produkt 243*
Farben für Linoleumfabrikation 233
Farben in der Papierfabrikation 312
Farbe und Lack 192
Faser, künstliche 271*
Fell- oder pflanzlicher Stoff 18*
Festigkeitsbestimmung 278
Festsubstanz der Wochenblätter für Papierfabrikation 314
Fest- und Auflösbarkeit des „Papierfabrikant" 314
Fettstoffe, Anwendung von — und daraus hergestellten Produkten in der Textilindustrie 233
Fischkautschuk, Herstellung von — 170
Filme, Gießbehälter für — 355*
Filme und Kunstseide undurchlässig machen 138*
Filme, Unentzündbare — 236*
Filter für zähe Flüssigkeiten 387*
Filtrieren von Kolloidium- und Zellulosemischungen 254*
Flachbein, künstliches 214*
Flachbein, Spalten von — 266*
Flachsesern, Leber Kautschieren und Veredeln der — 18

Digitized by Google

Seite

Formaldehydeinwirkung auf künstliche Seide, Zellulose und Stärke 448
Formaldehydharz [illegible]
Formylzellulosen 326
Frachtverkehr 302
Führer durch das Patentwesen 15
Füllstoffe für Kautschuk Verhalten durch Dampfvulkanisation 300
Fußbodenanstrich 334
Fußbodenfarben bezw. Lackfarben 413
Fußbodenmasse 276*

G.

Galalith 223
Galalithindustrie, Über die Lage der deutschen — 246
Gebrauchsgegenstände aus biegsamem Material 311*
Geformte Gegenstände [illegible]
Geformte Massen 213*
Gegenstände aus Altkautschuk 34*
Gegenstände aus gepreßtem Gummiabfall 335*
Gelatine-Fabrikation 181
Gesundheitskunde 21*
Geschäftsbericht der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. Elberfeld 158
Geschichte der Kautschukindustrie 313
Gesetze und Verordnungen 1*, 25, 298, 471
Gesundheitsschädigungen durch Amylacetat 167
Gewinnung von Fichtenharz 21*
Gießeinrichtung für Filme [illegible]
Glasersatz 1* 336*
Glasersatz, Unzerbrechlicher [illegible]
Glas mit Zelluloidzwischenlagen 236*
Glas verstärken [illegible]
Glas verteifen 27*
Goldfarben 332
Goldfäden Pressen von — 236*
Grundierfarben [illegible]
Gutschläuche, Herstellung hohler — 194*
Gummi herstellen 167*
Gummi herstellen [illegible]
Gummi Gegenstände aus vulkanisiertem [illegible]
Gummi Lungen, Bestimmungen welchen der Harzgehalt u. der Viskosität der — 435
Gummistoff [illegible]
Gummistreicher, die — 253
Gummi, Überziehen von Webstoffen mit — 334
Gummiverarbeitung 272*
Gummi, Vorrichtung zum Formen von vulkisierten, vulkanisierten Gummi 192*
Gummiwaren im Fabrikationsverfahren 211
Gummiwaschmaschine 271*
Gummiähnliche elastische Produkte 193*
Gummiähnliche Massen 165*
Gutapercha-Sorten, Einiges über — 316

H.

Hanfstoffe 1*
Handelsbeziehungen zur britischen Reich [illegible]
Harzölzinkit mit geringem Kampfergehalt 279
Harz, die 48, 71, 83
Harz und Verarbeitung zu Lacken 257
Harz, Gefärbte gefärbte Gegenstände aus 191*
Harzextraktion aus Hartkautschuk 69*
Harzlösungen 27*
Harzwirkung auf Gummivulkanisation 453
Heißluftvulkanisierapparat 236*
Herstellung von Fäden 234*
Herstellung von Fäden etc. aus mit Zellulose versetzter Seide 176*
Herstellung von lichtbeständigen Formstücken 35*
Herstellung wasserlöslicher und feuerfester Stoffe durch Imprägnieren von Geweben 98, 57 [illegible]
Historischer Atlas 437
Hohlkörper, Gießen von — 434*
Holzfaserstoff 61*
Holzimprägnierungsmittel, Bestimmung des Handelswertes von — 433
Holzkonservierung 426, 449, 461
Holz, künstliches [illegible]
Holzstofffabrikation 185
Horn 137*
Hornfärbungen, Schildplattartige — 308

Seite

Hirn- oder Gehirnhäute [illegible]
Hydrolyse von Sägespänen 292

I.

Imitation von Holz und Steinschliff 134*
Imprägnierung von Baumwollstoffen, homogene 155
Industrie du Lactose et de la Caséine végétale du Soja 133
Industrielle Chemie 456
VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie 130
Isolierkorpus aus unbekleidetem Hahnpanzer 296
Isoliermasse 366*
Isolierstoff Herstellung 394*
Isoprene 35*
Isoprene, Herstellung von — 29
Jubiläumsschrift der Hannoverschen Gummiwerke Excelsior A.-G. 313

K.

Klimpe aus Zelluloid 342*
Kalander für Kautschuk 181
Kalander für die Gummiindustrie 57
Kampfer 335
Kasein Behandlung 318*
Kasein Technische — Ihre Untersuchung und Beurteilung 411
Kasein für plastische Massen verarbeitbar machen 34*
Kasein gehärtetes 398*
Kasein, Kristallisationsprodukte aus — 334*
Kasein massen 34* 363*
Kautschuk [illegible]
Kautschukähnliche Gegenstände aus — [illegible]
Kautschukähnliche Körper aus — 45*
Kautschukähnliche Regenerieren von — 213*
Kautschukabscheidung aus Milchsäften die Verfahren bei — 100, 129, 146, 165
Kautschuk als Schutzmittel 35*
Kautschuk, Anwendung der Osmose für die Entharzung u. Regenerierung von — 335
Kautschukartige Substanz 111*, 131*, 154*, 155*, 275*, 275*, 353*, 398*
Kautschuk, Aufarbeiten von — [illegible]
Kautschukaufbereitung durch Rauch 1*
Kautschuk aus Isoprene 1*
Kautschuk in Lösungen 154*
Kautschuk aus Schlußgefäßen 17*
Kautschukbälle Herstellung hohler — 194*
Kautschukballons 133*
Kautschuk, Behandlung von — 407*
Kautschuk, Beitrag zur Kenntnis der Kaltvulkanisation des — 287
Kautschuk-Bestimmung als Tetrabromid [illegible]
Kautschukbestimmung direkte, in vulkanisierten Gummiwaren 413
Kautschuk, Brombestimmung des — 351
Kautschuk, Brombestimmung des — nach Hübner 112, 313
Kautschuk Chemie des — 313
Kautschuk, Dehnbarkeit von vulkanisierten — 98
Kautschuk der sog. relativen Bestandteile des — und sein Einfluß auf die Qualität desselben 390
Kautschuk, die Aufarbeitung von vulkanisiertem — 348
Kautschuk, die Synthese des — 351
Kautschuk, Einfluß tektonischer Stoffe auf — 211
Kautschuk Elend 319
Kautschukersatz 34*, 48*, 77*, 198*, 213*, 355*, 356*, 377*, 398*, 414*
Kautschuk enthaltende Masse 35*
Kautschuk, Entschwefeln u. Entvulkanisieren von — 114*
Kautschuk, Entschwefelung von vulkanisiertem 212, 251, 391
Kautschuk, Extrahieren der Harze aus — 19
Kautschukextraktion 134* 195*, 235*
Kautschuk Fluchtstoffe [illegible]
Kautschuk, Formen von vulkanisiertem [illegible]
Kautschukgegenstände 154*, 213*, 354* [illegible]
Kautschukgegenstände aus Abfällen 64*
Kautschuk, Gegenstände aus — imprägnierten Fäden 156*
Kautschukgegenstände aus pulverisiertem Altkautschuk 61*

Seite

Kautschukgehalt Bestimmung des 152
Kautschuk-Gewinnung 154*
Kautschuk Gewinnung aus Pflanzenmilch 216*
Kautschukgewinnung Maschine für — 335*
Kautschuk Gewinnung und Reinigung von — 116*
Kautschukhäute 332
Kautschukharze, Tarifierung der — 352
Kautschuk heißvulkanisierter Schaum aus — 345*
Kautschuk Herstellung von synthetischen — 244*
Kautschuk hohle Gegenstände aus — 255*
Kautschuk Industrie alt Herstellung von — 84*
Kautschukkongresse und Literatur 217
Kautschuk-Kongressen 49*
Kautschuk Kongressen von — durch Rauch 76*
Kautschuk, kolloidale Natur der — 331
Kautschuk, Konservieren 393*
Kautschuk, künstlicher 28* 34, 134*, 198*, 271*, 354*, 355*, 392*, 441*
Kautschuk — künstlicher Fortschritt in der Herstellung von — 181
Kautschuk Künstlicher — vom wissenschaftlichen Standpunkt 231, 241
Kautschukkleber sterilisieren von — 96
Kautschuk Literatur 54
Kautschukmasse Bitumenhaltige — 213*
Kautschukmasse Kopf für Pressen zum Reinigen der — 114*
Kautschukmilch Gewinnung von — 214*
Kautschuk Milchsaft, Koagulieren von — 134* 233*
Kautschukmilch Vorrichtung zum Rühren von — 45*
Kautschukmischungen Zerreißversuche — 211
Kautschukplantagen, Sind unsere — lebensfähig 98
Kautschukplatten Altern von — 214*
Kautschuk-Platten Fäden oder Bänder widerstandsfähig zu machen 116*
Kautschuk Polymerisation des Isoprens 272*
Kautschuk, Polymerisierbarkeit der künstlichen — 313*
Kautschukpresse 76*
Kautschukproduktion, Anstehen der — 36*
Kautschukprüfungen Praktische Wirkungsweise — 413
Kautschuk Quellung 273*
Kautschuk, Regenerierung von 16*, 27*
Kautschuk Regenerieren von — unter Anwendung von Hitze und Druck 127*
Kautschuk Reiner — aus beschädigter Rohware 394*
Kautschuk Reinigung 17* 37*
Kautschukreinigung durch Osmose 1*
Kautschukschläuche 31*
Kautschukschläuche 11*
Kautschukschwamm Hochvulkanisierter 195*
Kautschukschwamm, Vulkanisierter 216*
Kautschuk Schmelzen im Kneter des Systems — 213
Kautschuk Schwefelfreies nur — 31
Kautschuk seine Gewinnung und Verarbeitung 114*
Kautschuk Stempel Stempelfarben für — 332
Kautschukstoffe Analyse und Untersuchung von — 134
Kautschukstoff vulkanisierter 195*
Kautschuk Synthetischer 139*
Kautschuk synthetischer — vom Standpunkt der Technik 232, 240
Kautschuk Theorie der Vulkanisation des — 113
Kautschuk Trennung des — von den Harzen 77*
Kautschuk Überzug auf Schläuche 195*
Kautschuk-Überzug Schutzdecke mit — 216*
Kautschuk Umformen von — 393*
Kautschuk und Faserstoff 416*
Kautschuk und Holz 420*
Kautschukvulkanisierung 97
Kautschuk Verarbeitung von gepulvertem — 214*
Kautschukverbindungen Vorrichtung zur Behandlung von — [illegible]
Kautschuk Verhalten zu Kohlensäure 391

Digitized by Google

Seite

Kautschuk, Verhinderung der Verhärtung von künstlichem — 343*
Kautschuk, Vorrichtungen zum Vulkanisieren von — 141, 189, 197
Kauto-Kuk-Waschmaschine, Walze für — 335*
Keuschpressen 274*, 415*
Kesselpressen, Vorschub für — 735*
Kieselguhrgraphitfilm
Kieselsäure, Gummigraphit-Film, schwerverfaltbar — 1.3
Klei, Im dauer be in der Industrie und im Haushalt verwendbare — 321, 360
Koagulieren 3.3*
Koagulieren des Kautschukmilchsaftes 3.4*
Koagulierung von Kautschukmilch 301*
Koagulieren von Viskose 134*
Kohlenfaden für elektrische Glühlampen 3.
Kolloidsäure 253
Kongresse und Ausstellungen 176, 19., 236
Kongreß VIII. Internationales — für angewandte Chemie in Washington 455
Kongresse und Ausstellungen 19
Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd 414*
Konservierung von Kautschuk und Zubereitung von Plantagenkautschuk 9.
Körper Widerstandsfähige — 2.59
Kopien, Herstellung von — aus festem Material 334*
Korkmehl-Bindemittel 300
Kritische Betrachtungen über die Verfahren zum Wasserdicht- und Flammersicher-Imprägnieren von Geweben 345
Künstliche Blende 304*
Künstlicher Kautschuk 15*
Künstlicher Marmor
Kunstlederähnliches Leder 3*
Künstliche Seide 7.4, 100
Künstliches Seidenleder 3*
Künstliches Stroh aus Zellulose 33*
Kunstfäden 133*, 153*
Kunstfädenlösungen 333*
Kunstfäden, Lösungen für Gewinnung von — 290*
Kunstfäden, Spinnbad für — 290*
Kunstfäden, Spinnen und Zwirnen von — 35*
Kunstgummi 139*
Kunsthohlfäden, Herstellung 291*
Kunsthorn 4*, 355*
Kunsthorn Marke „Galalith" und seine Verwendung 161, 364
Kunstleder 214*, 27*
Kunstleder, Bemerkungen zur Fabrikation des — 189
Kunstleder, Fabrikation 181, 184
Kunstleder-Herstellung unter Verwendung von Lederabfällen 31.*
Kunstseide, die 130*, 1.3, 357
Kunstseide als Kettmaterial 33.
Kunstseide aus Kolloidium 230*
Kunstseide aus Kupferoxydammoniakcellulose 4*
Kunstseide aus Milch 31*
Kunstseide aus Nitrozellulose 131*
Kunstseide aus Seidenabfällen u. Zellulose 334*
Kunstseide-Glühkörper 1.3
Kunstseide-Industrie, die Ausbildung der — 36.
Kunstseide-Industrie, die Entwicklung in der — 19
Kunstseide, kaiserliches Interesse für — 1
Kunstseide-Luftspitzen, Schutzdach — 281
Kunstseidemarkt, Aufschwung am 19.
Kunstseiden-Industrie in Deutschland 33.
Kunstseide, Numerierung 119
Kunstseide-Spinnlösung, Filtriervorrichtung für — 9*
Kunstseide-Spinnmaschine 133*
Kunstseide, Verwendung 300
Kunstseide zum Färben und Akkommodieren 33.
Kupferseide, Fällungsbad für — 133*
Kupferoxyd-Ammoniak 3.4*
Kupferoxydammoniakfällung 13*
Kupferoxydammoniakcellulose-Auflösungen 290*
Kupferoxydammoniakcellulose-Auflösungen 15* 15*
Kupferoxydammoniakcellulose-Lösungen Fällen von Gebilden aus — 25*

L.

Lackbehandlung 11*
Lackbestandteile, Neuere Zusatzstoffe und Präparate der — 9
Lacke, Eine neue Klasse von 32
Lackdefekt, Ueber einen 6
Lackersatzprodukt 193*
Lack, Isolierender 31*
Lack- und farbenindustrielle Berichte Laboratoriumsbuch für die anorganische Großindustrie 90
Lederabfallleim — Neuverwertung 19.
Lederartige Massen 17*
Lederersatz 25*, 214*, 3.*
Lederkarten, Herstellung von — 3.*
Leder, Verfahren zum Herstellen von — 171
Lehrbuch für Maschinen-Kleinfabrikat 23*
Leimartige Masse 14.*
Leim und Gelatine, Herstellung von — 101, 208, 217, 267
Leim, nichtfaulender 17
Lexikon, Geographisch-statistisches — 333
Lignoseplatte 41*, 47*
Linoleum, Altes — auf der Eisenbahn 390
Linoleumfabrik 15.
Linoleum, Ueber die Rückseitenfarben des — 92
Linoleum und seine moderne Fabrikation 131
Lösungsmittel, der — 273
Lösungen aus Nitrozellulose und Azetylzellulose für Kunstfäden 1.*
Lösungsmittel 303*
Luftdichte Kriegen aller — 194*

M.

Maschinenwerkzeug für Kautschuk 4.*
Maschine für Fischbeinstäbe 22.*
Maschine für feste Kautschukbälle 1.*
Maschine für Kunstseide 336*
Maschine für Kautschukringe 37*
Maschine für Kautschuk-Schweißblätter 304*
Maschine für künstliche Grotte 234*
Maschine zur Extraktion von Kautschuk 13*
Maschine zur Gewinnung von Kautschuk von Pflanzenteilen 375*, 431 470
Maschine zur Gewinnung von Kautschuk aus Schlingpflanzen 37*
Maschine zur Herstellung hohler Gummibälle 15*
Maschine zur Herstellung von Inlaid Linoleum 11*
Maschine zum Formen von Steigeblock 35*
Maschine zum Herstellen von Schnüren mit Kautschuk überzogenen Fäden 33*
Maschine zum Kautschukieren 7*
Maschine zum Regenerieren von Kautschuk 3.*
Maschine zum Walzen und Kneten von Kautschuk 117*, 18.*
Maschine zum Zerkleinern von Gummi 193*
Maschine zum Walzen, Pressen u. Formen von plastischen Stoffen 37*
Maschine zum Walzen von Kautschuk usw 4.*
Masse aus Bitumen 13*
Masse aus Holzmehl 19*
Masse aus sulfonierten Oel 34*
Masse aus Zelluloid und Glas 1*
Masse, Diagnose 14*
Masse für Luftreifen 25*
Masse für Metallstelle 11*
Masse, Künstliche — 34*
Masse, Tonerdehaltige 16
Materialprüfungswesen 45
Materialschaum Masse 17*
Mercerisation der Baumwolle und die Apparate der mercerisierten Gewebe 1.3
Mercerisation, der gegenwärtige Stand der 101
Mercerisieren der Zellulose 1.
Metallsalze, Fortschritt in der Herstellung und Verwendung von — 264

Mikroskopische Untersuchung der Soja-Milch 139
Mischstoff von Kaphobla 264
Mineral-, Pflanzen- und Teerfarben 9.
Mineralische Bestimmung in Kautschukwaren 381, 384
Mischwalzen für Kautschuk 174*
Möbelpolitur 414*

N.

Nierenbäder, die praktische Berechnung der — 384
Nitro-Kunstseide 284, 289, 304, 384 374
Nitroseiden, Beiträge zur Kenntnis der — 401 420
Nitrozellulosen aus Strohstoff 372
Nitrozellulose, Bearbeitungsmaschine für gegerbtes Leder mit — 291
Nuggine, unlösliche 34*

O.

Oelduck, Konstanz von — 337
Oleine, chlorierte 402*

P.

Packungsmaterial 77*
Paly-Kautschuk 252
Papiergarn 386
Papiergarn, Bedeutsame Beförderung von — 215*
Papiermasse für industrielle Zwecke 272*
Papier oder Zellstoffgarne 441, 446, 460
Paraffinen 393
Para-Bergeon, Entdeckung des — 95
Parkettwachs 414*
Patentamt, Tätigkeit des Deutschen — im Jahre 1911 180
Patentberichte 14, 14, 17, 32, 33, 34, 35, 47, 48, 59, 60, 73, 75, 77, 99, 114, 116, 116, 117, 133, 134, 135, 136, 156, 157, 168, 176, 177, 193, 191, 195, 214, 215, 232, 233, 234, 235, 236, 253, 254, 255, 275, 273, 274, 275, 292, 293, 291, 315, 316, 333, 334, 335, 336, 337, 352, 353, 131, 373, 374, 372, 392, 393, 391, 411, 415, 416, 417, 437, 438, 439, 456, 457, 473
Patent Insurance Co. 215
Personalnotizen 260, 420
Phenolharze, Herstellung schmelzbarer — 194*
Phenolkondensationsprodukt 435*
Phenolkondensationsprodukt, Herstellung eines plastischen — 256*
Physikalisch-chemische Theorien, Anwendung auf technische Prozesse und Fabrikationsmethoden 13.
Plan daß die Beschaffenheit des kautschukführenden Latexes, Koagulations-Theorie 96
Physikalische Konstanten von Faser aus strukturlosen Zellulose 14.
Pflanzenkautschuk 9.
Platinhaltige Masse aus Pech 13*
Plastische Masse aus Quarz 77*
Plastische Massen aus Zellulosenitrat-Hornersatz 354*
Plastische Masse für Kunstfäden 133*
Plastische Massen 59*, 77*, 134*, 1.*, 233*, 314*, 315*, 415*
Plastische Masse, Heentkammers — 99*
Platten aus Kaseinmassen 29*
Platten, Verfahren zur Herstellung von — 214*
Polymerisation und Hewitling von Butadien, Isopren und Dien Homologen 384
Presse zum Vulkanisieren von Kautschukgegenständen 99*
Prüfung von Kautschuk 9.

R.

Radiergummi 77*
Räuchern und Koagulieren von Kautschukmilch 34*
Rauhgummi 147*
Rauch 139
Rechtsstreit 178
Referate 14, 32, 44, 55, 46, 96, 97, 98, 113, 114, 131, 132, 173, 174, 191, 192, 193, 211, 212, 231, 232, 231, 252, 253, 254, 255, 292, 293, 411, 412, 313, 331

Seite

13, 111, 1.1, 1.., 190, 191, 192, 411, 412, 411, 133, 131, 435, 436, 454, 475
Reifungszustand des Dopplerhanfes aus Zellulose und Natron 20
Regenerieren von Altkautschuk 195*
Regenerieren von Kautschuk 17*
Regeneriertes Terpentinöl 31
Resinit, seine Eigenschaften und Anwendung 193
Rohkautschuk, Anwendung verschiedener — 96
Rohkautschuk, Aufbereitung von — 261
Rohkautschuk, Bestimmung unlöslicher Bestandteile 21
Rohkautschuk-Reinigung 95*
Rohkautschukfelle, Räuchern u. Trocknen 116*
Rohkautschuk, Koagulation von — 6*
Rohkautschuk, Nebenbestandteile von — 312
Rohkautschuk, Reinigung von — mittels kontinuierlicher Fließgießen ..*
Rohröfen aus Gutaperchi 34*
Rubber Industry 32
Rubber Trade Directory of the world 352

S.

Schaltuhr 41*
Schalldämpfungsmittel 151 164
Schiebwolle leichter löslich machen 16*
Schildpatt-Ersatz 17*
Schlauchpresse 74*
Schlauchpresse für Kautschuk 37*
Schlauchpresse für Kautschuk und ähnliche Stoffe 37*
Schmelzen Kochen und Mischen in einem Behälter 33*
Schutzimprägnieren von Gummigegenständen 134*
Schutzmasse 444*
Schwefelkohlenstoff Gewinnung für die Herstellung, Lagerung und industrielle Verwendung von — 252
Schwefel Oxydation des — mit Salpetersäure 98
Sämischleder-Nachahmung 156*
Seide Reinigung 353*
Seiten und Prüfmaschinen durch den Film — 312
Siegelack, Herstellung 12
Sojabohnenöl 332
Spinnhülse, innen gehärtete 344*
Spinnhaut aus Amidosäuren 31
Spinnhaut für Viskose 44*
Spinndüse für Kunstseide 1.* 41*
Spinnen von Kunstseide 4.*
Spinngarn aus Menschenhaar 415
Spinnlösung für Kunstseide 1*
Spinnlösungen für Kunstfäden 18*
Spinnmaschine 136*
Spinnmaschine für Kunstfäden 211* 296*
Spinnvorrichtung für Kunstseide 136*
Spinnvorrichtung zur Herstellung gewirkter künstlicher Fäden 113*
Spiritus Monopol 17
Spirituszentrale Gegen die — 18
Spitzenwerk Schädlingsbekämpfung — 320
Synthetic Products Co. 27, 29
Stärke, Chemie der — 113
Stärke Betrachtungen und Untersuchungen über Bleiche — 81
Standöl 332
Stern 139
Stange für Zellulosekämme 35*
Stickstoffbestimmung in Kautschuk 311
Streichmaschine 37*
Streichgarn durch die Industrie plastischer Massen 1

T

Tischmaschine 3.*
Technische Notizen 19, 21, 39, 24, 80, 101, 159, 183, 19.., 199, 239, 278, 295, 314, 339, 446, 354, 375, 4.*, 395, 415, 4.1
Teerfarbstoffe 253
Teerfarbstoffe 257

Seite

Teerfarbstoffe in den Tapeten- und Zeugdruckfabrikation 257
Teigartige formbare Masse 44*
Tennisbälle 27*
Terpentinölhaltige Kunstdecke, Herstellung ungeeigneter 419
Terpentine Kunstdecke unentflammbar — 253
Terpentinölmischmittel 96
Textilfasern, die tierische 1.*
Textilindustrie 135
Textilien 19,
Textilstoffe, Veredlung der — 366, 444
Textilstoffe Under die Veredlung der — 361
Tonerdehaltige Masse 1.*
Tragsäulen 11
Trepanpräparate 1.

U

Ueberzugs- und Dichtungsmasse 344*
Unglücksfälle 37, 149, 35, 454, 462
Untersuchung über die Natur und Eigenschaften des Urzellstoffes 424

V

Verdampfungsverfahren von Thonerde 3..
Verein deutscher Chemiker Hauptversammlung des — 1.
Verschluß Bajonett 333*
Verspinnen von Viskose 43*
Viskose, Behandlung von — 392*
Viskosefelle die Fällbäder für die Herstellung von — 444
Viskose-Kunstseide, Ueber Herstellung von — 35, 111 127
Viskose-Lösungen von Azetylcellulose 32*
Viskose-Seide, Herstellung von — 31*
Viskosität von Harze-Lacken bei wechselnder Verdünnung 1.
Viskosität von Kautschuk und ähnlichen Lösungen 9.
Vorrichtung zum Aufbewahren von Kunstdrähten 1*
Vorrichtung zum Bearbeiten von Kämmen 41*
Vorrichtung zur Herstellung von Bildern aus Zellulosid oder ähnlichem Material 45*
Vorschrift für die Verarbeitung von Zelluloidwaren 1.
Vulkanfiber Herstellung und Verwendung 41.
Vulkanisation, Theorie der — 9.. 391
Vulkanisieren 336*
Vulkanisieren, Technologische Uebersicht über die aus der Patentliteratur bekannten Verfahren und Vorrichtungen zum — des Kautschuks durch Ultraviolettstrahlen usw. 361, 384
Vulkanisieren von kautschukhaltigen ...
Vulkanisierkessel 41* 43*
Vulkanisiersaalentlüftungsanlage 41*
Vulkanisierpresse 40* 4..
Vulkanisierte Kautschuk 35*
Vulkanisierverfahren 435*
Vulkanisierverfahren 40* 4.*

W

Wachstuche, die Fabrikation der 154
Wasser im Kautschuk 3.* 277*
Wasser für Maschinen zum Bearbeiten von Zellulosid Zelluloid und ähnlichen Stoffen 2.*
Wasser für Maschinen zur Verarbeitung von plastischen Stoffen 14*
Wasserverwertung Seife der — 333
Wasser in der Textilindustrie 133
Wetella 30
Wickelmaschine 3..*
Widerstandsfähiger Kautschuk 17*
Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel 4* 4* 2.*
Wirtschaftliche Rundschau 18, 36, 48, 117, 126, 138, 159, 178, 1.4, 196, 1.., 21.., 218, 219, 236, 238, 256, 27., 7.., 2.., 30., 31., 338, 317, 111, 337, 338, 4.., 357, 37.., 394, 396, 3.., 417, 435, 43.., 451, 459

Seite

X.

Zahnstocher 37..*
Zapontinde 301
Zellon-Acrylplastik 11.
Zellmaterialien und Schlußbemerkungen 1.
Zellulosid Abfall 36
Zelluloidähnliche Masse 9.*, 18., 3.*
Zelluloidabfall bei unentflammbarer Masse 72*
Zelluloidartige Massen aus Austrylcellulose 31
Zelluloidartige unentflammbare Masse 35*
Zelluloidartikel 3.* 1 3*
Zelluloid und Fortgetriebene 39*
Zelluloidbetriebe und Zelluloidlager Verordnung für — 407
Zelluloid, das — 1 * 414, 33
Zelluloidkrall 31*
Zelluloidgerät 4..*, 34*
Zelluloidersatz, Herstellung einer plastischen — verwendbaren Masse 35*
Zelluloidgegenstände 3*
Zelluloid, Filtern von — 193*
Zelluloidmischung 1 6*
Zelluloidöfen 415*
Zelluloidöfen zum Umhüllen von Metallstäben 4 1*
Zelluloid, Schmelzen u. Herstellung von — 361
Zelluloidlack als Konservierungsmittel für Metalle 331
Zelluloidmasse 157*
Zelluloidringe 7*3*
Zelluloidrohrchen, Herstellung von Mustern aus — 11*
Zelluloidrohre, Dessins auf — 36*
Zelluloidspangen 7*3*
Zelluloid, Umhüllen von Stahlstreifen mit — 313*
Zelluloidumhüllung für Bilderhalter 13*
Zelluloid, Unentflammbarmachen — 1 *
Zelluloid, Unentflammbar 4*, 4.. 41*
Zelluloid, Verarbeitung 35
Zelluloidwarenfabrik 43*
Zellulosearten 13.
Zellulosearten und andere organische Substanzen der Zellulose 21 46, 64
Zellulose Azetolytischer Abbau der — 311
Zellulosefreier Lack 41*
Zellulosefettsäureester 13*
Zellulosemischester gefärbte 3..
Zellulosedim Herstellung 4..*
Zellulosegerüste 17*
Zellulosegerüste 355*
Zellulosehäutchen 355*
Zellulosehäutchen Endlosen — 13*
Zellulose Lösungen 79, 1*6* 31., 173*
Zellulose Lösungen, Fällungen von — 213*
Zellulosemischungen, Herstellung von haltbaren viskosen — 451*
Zellulosemischungen, Neue — und ihre Anwendungen 203 225
Zellulosemischungen, Verspinnen von — 313*
Zellulosemischung in Kupferoxydammoniak 21*
Zellulosepropanol 4..*
Zellulosepropanol Herstellung von 157*
Zellulosetrennung Ueberführen von — in Kupferoxydammoniak 334*
Zellulose Verwandte Behandlung von — mit Kupfersalzen 29*
Zellulose Wirkung von Dextrin auf — 293
Zellulosenitrat 1..*
Zellulosenitrat Bestimmung 41
Zellulosenitrat, Kolloidales — 33*
Zellpech 154, 280
Zellpech für die Linoleumfabrikation 1..
Zentrifuge für Kautschuk 41*
Zerreißdiagramm 155
Zeitschriftenschau und Besprechungen in Deutschland 26, 47, 159
Zeitschrift der neuen niederländische — 20
Zeitschrift-Entscheidungen 35, 37, 194 41
Zusammenschlußbestrebungen in der Kunstseiden-Industrie 1.*

IV. Patent-Berichte.

Deutsche Patent-Anmeldungen.

Deutsche Reichspatente.

Englische Patente

1909

1910

1911

1912

Französische Patente

Oesterreichische Patente

Nr.	Seite
53855	355
14030	171
01192	111
01240	399
04362	393
04410	110
14512	393
14711	393
14720	393
34841	436
11961	111
35083	111

Schweizer Patente.

Nr.	Seite
19731	35
01311	16
11291	35
01159	35
01644	77
01015	77
01816	77
11631	77
01911	94
11981	71

Nr.	Seite
52111	15
52111	111
52111	101
52128	101
12142	101
52149	101
52280	131
52281	101
52366	111
523[illegible]	11[illegible]
52111	71
52437	111
52138	115
52503	111
52938	210
53085	213
53361	213
53777	251
53947	251
53968	251
53960	277
54533	311
54311	311
54110	351
55110	1[illegible]6

Amerikanische Patente

Nr.	Seite
193321	35
999103	35
1002611	60
100266	60
1003241	77
1003438	33
1003496	135
1003592	135
1003741	7
1003773	136
1004096	35
1004520	62
1004864	90
1004961	[illegible]
1004934	7
1005091	77
1005584	77
1006274	117
1007016	117
1008029	135
1008411	135
1008607	135
1008971	135
1009602	136

Nr.	Seite
1009104	77
1011759	211
1012030	210
1010716	235
1010192	296
1015156	155
1011476	210
1015408	210
1015993	270
1011483	236
101[illegible]284	336
111[illegible]	275
1017026	231
1011[illegible]76	253
1011506	271
1020497	251
1020511	256
1020660	256
1020679	256
1020701	256
1020811	256
1022011	256
1021187	336
1023062	316
1023398	37

Nr.	Seite
1023729	337
1023992	310
1021178	311
1021604	377
1021[illegible]1	391
1021936	311
1021937	311
1025122	391
1025[illegible]	311
1025265	311
1027121	311
102[illegible]123	391
102[illegible]419	1[illegible]6
1027[illegible]14	111
1021488	438
1029684	45[illegible]
1030211	11
1030611	311
1031503	311
1031837	391
1032428	311
1032732	434
1032[illegible]0	434

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstherzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Prinzie J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Darmstadt), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brommer (Dresden), I. E. Br. Rudolf Dittmar (Gera), Dozent Dr. Karl Dieterich (Heidenberg-Dresden), Dr. Artur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmayer (Hamburg), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Mannheim), Chefchemiker H. Janigen (Pantewski-Posnań), Professor Dr. A. Jungfleisch (Berlin), Regierungsrat Dr. G. Kunath (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Hermann Mann), Dr. Carl N. Lauterburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Mainfeld), Dr. Carl Pinet (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Salda (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wimmelmann (Berlin), Edward C. Worden (Milburn N.-J.)

und anderen Sachverständigen herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

1. Januar 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich [illegible] 15, 16—20 Seiten stark. Bezugspreis [illegible] Deutsche Reichspost [illegible] Oesterreich-Ung. [illegible] Ausland [illegible] Einzelnummer [illegible] Redaktion [illegible] Verlag: Verlag Hirschwald, Winkelstraße [illegible] Verlag [illegible] Anzeigen an F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 1

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Streifzüge durch die Industrie plastischer Massen.

Von Dr. F. Steinitzer.

Plastische Massen erhalten durch mannigfache Einwirkungen von Pressen, Walzen, Gießen u. dergl. einen bestimmten Form und erlauben dann einer Deformierung mehr oder weniger starken Widerstand entgegenzusetzen oder, wenn sie nachgehen, wieder die ursprüngliche Form annehmen, elastisch seien sie sollen Natur- oder Kunstprodukte ersetzen deren Vorteile in höherem, deren Nachteile in geringerem Grade besitzen oder sogar die technisch wertvollen Eigenschaften mehrerer Stoffe in einem Körper vereinigen. Für ihre Anwendungsfähigkeit ist neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften ihr Preis maßgebend.

Wenn man das ausgedehnte Gebiet der Industrie plastischer Massen durchwandert, wird man finden, daß ein großer Teil der dort Tätigen obigen Grundforderungen nicht oder ungenügend Rechnung trägt, und es dürfte daher eine kurze kritische Mitteilung der Verfahren zur Herstellung plastischer Massen (mit Ausnahme der zur Herstellung von Fäden dienenden) nicht ohne Interesse sein. Als Hauptgrundlage hierfür soll die umfassende Arbeit von Regierungsrat Dr. Knunch, die unter dem Titel „Verfahren zur Herstellung plastischer Massen" in dieser Blatte[1]) erschienen ist, dienen, da sie einen vorzüglichen Ueberblick über das auf diesem Gebiete Geleistete gestattet.

Die vielseitige Verwendbarkeit und der große Bedarf der Technik und Industrie an plastischen Massen veranlaßten eine rastlose Tätigkeit der Erfinder, die sich naturgemäß am eifrigsten mit den am leichtesten formbaren und am dazu zugänglichsten Material bestehenden Produkten befaßten. So findet man, daß sich mit plastischen Massen aus Nitrocellulosen und aus Kondensationsprodukten von Phenolen u. dergl. mit Formaldehyd fast nur Fachleute beschäftigen, die hierzu gewisse chemische Kenntnisse und eine größere Apparatur nötig sind, während Leim, Kasein, Harze, Wasserglas u. dergl. die in allen Dingen zu heben und nach der größten Bequemlichkeit seitens der Erfinder erfreuen und oft in gänzlicher Verkennung ihrer Eigenschaften und des mit ihrer Hilfe Erreichbaren verwendet werden. Patente, die z. B. aus Naphthalin und Pferdeleder desinfizierende Fußböden machen wollen[1]) oder aus Chlorzink, Glyzerin und Stärke[2]) einen Kautschukersatz haben, unter ihm Fähigkeit, die Lachmuskeln zu erregen, nicht den mindesten Wert.

Es ist ein gewaltiger Irrtum zu glauben, daß jede irgendwie formbare Gemisch auch einer praktischen Verwendung fähig sei, denn gerade wegen der Bestehens vieler für ihre Zwecke wohl geeigneter plastischer Massen trifft die Praxis eine strenge Auslese und nur ganz einwandfreie und preiswerte Produkte können noch erfolgreich in Wettbewerb treten. — Wenn auch die brauchbaren plastischen Massen je nach ihrer Verwendung die verschiedenartigste Zusammensetzung zeigen, müssen sie doch gewisse chemische und physikalische Eigenschaften in gleicher Weise besitzen und auch bei ihrer Herstellung machen sich trotz aller Verschiedenheit der verwendeten und zu erzeugenden Stoffe gemeinsame Gesichtspunkte geltend, ohne deren Berücksichtigung eine rationelle Fabrikation unmöglich ist. Hierher gehört zunächst die Formgebung. Filme, Platten, Bänder können gewalzt werden, andere Formen werden durch Pressen oder Gießen erzielt. Viele plastische Massen erfordern einen sehr hohen Druck bei der Pressung oder müssen lange in der Gußform bleiben, beides ist höchst unrationell. Der hohe Druck fordert eine teure Preßapparatur, besonders wenn er noch in der Wärme erfolgen muß, das lange Verweilen in der Form verlangt eine große Anzahl von Formen und Pressen, die ja sonst die Fabrikation zu langsam vor sich gehen würde. Sie kann nur dann rentabel sein, wenn der Firm den teuren Produkten die großen Ausgaben für die vielen Pressen und Formen ermöglicht, ein Fall, der bei dem heutigen Entwicklungsstadium der Industrie plastischer Massen heute mehr eintreten wird. Das britische Patent 14 397 (131 I m), das einen 12—15stündigen Preßdruck verlangt, dürfte nicht mehr hochaktuell

[1]) Nr. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12—18 (1911).

[1]) Brit. P. 6132 (362 I m). Die Zahl gibt die Seite an, auf welcher das Patent in der Arbeit von Kausch zu finden (362 I m), ist zu lesen: Zeile 352 links, Mitte.

[2]) Brit. P. 23755 (3[illegible] I u).

Digitized by Google

sie. — Bei der Formgebung durch Gießen ist auf die Verwendungen, die ein gegossener Gegenstand durch das Trocknen erleidet, Rücksicht zu nehmen. Wenn die lediglich Werte in ihren Abmessungen genau der Form entsprechen soll, dann können stark wasserhaltige Massen (Leim, Kasein, Massen z. B.) nicht verwendet werden, da sie während des Trocknens schwinden. Auch wenn nur eine scharfe und proportionierte Form nicht gleich großen Gestaltung verlangt wird, sind für einigermaßen größere Stücke derartige Massen nicht anwendbar, weil das Schwinden bei verschiedener Schichtenstärke nicht gleichmäßig eintritt. Eine Verwendung von Formen, die in ihren Größenverhältnissen und die Schwindung der Gußmasse Rücksicht nehmen, ist in vielen Fällen sonderlich, weil sich die Größe der Schwindung nicht bestimmen läßt. Viele plastische Massen verändern nämlich ihr Volumen gemäß dem Feuchtigkeitsgehalt der an umgebenden Luft — darauf darüber später noch ausführlicher gesprochen werden — haben also keine nem voraus bestimmbaren Dimensionen.

Physikalische und chemische Eigenschaften plastischer Massen

Man verlangt von den meisten plastischen Massen neben genügender Festigkeit und Härte auch eine gewisse Geschmeidigkeit und Elastizität. Einige Stoffe wie Zelluloid und verschiedene Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd besitzen diese Eigenschaften, Massen aber, die mit spröden Körpern bestehen, sucht man durch gewisse Zusätze geschmeidig und elastisch zu machen. — Viele Stoffe wie Leim, Gelatine, Kasein, Albumin usw. sind in wasserhaltigem Zustande geschmeidig, trocknen auch elastisch, werden aber nach dem Trocknen spröde und hart. Um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten, macht man ihnen dabei hygroskopische Substanzen bei, die ein vollständiges Austrocknen verhindern, Chlorkalzium, Chlormagnesium usw. dgl., oder ersetzt das Wasser durch andere Flüssigkeiten wie Glyzerin, Melasse, Rizinolsäureester oder rizinolsäuresaure Alkalien. Alle diese Stoffe sind sehr leicht löslich oder in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar und ziehen zum Teil in trockenem Zustande aus feuchter Luft das Wasser an, wie vor allem Chlorkalzium und andere Chloride, ferner wasserfreies Glyzerin. Die ähnlich hohen Löslichkeit der viel verwendeten Chloride der alkalischen Erden, der Aluminiums und des Zinkes ergibt sich aus folgenden Zahlen [1]:

100 Teile kaltes Wasser lösen	400 Teile	Aluminiumchlorid (kristallisiert)
„ „ „ „	63 „	Kalziumchlorid (geschmolzen),
„ „ „ „	130 „	Magnesiumchlorid (kristallisiert),
„ „ „ „	200 „	Zinkchlorid (wasserfrei).

Mit Hilfe dieser Stoffe kann daher, sofern man nicht in chemischen Reaktionen eintreten, niemals eine dem Wasser widerstehende plastische Masse hergestellt werden (auch wenn die anderen Bestandteile derselben wasserfeste Körper sind), denn sie werden unbedingt schneller oder langsamer ausgelaugt. — Es seien zum Beweise dessen einige Versuche mit dem am meisten zum Geschmeidigmachen verwendeten Stoffe, dem Glyzerin, angeführt. Trockene Blätten von 0,3 mm Dicke aus Gelatine und Kasein mit 20% Glyzerin wurden durch Bichromat und Belichtung bezw. Formaldehyd unlöslich gemacht und eine Stunde in Wasser von 12° gelegt. Dann wurden die Mengen des ausgelaugten Glyzerins bestimmt. Es hatten an Wasser abgegeben:

20% Glyzerin haltige Gelatine, mit Bichromat unlöslich gemacht = 53% Glyzerin,
20% Glyzerin haltige Gelatine, mit Formaldehyd unlöslich gemacht = 99% Glyzerin,
20% Glyzerin haltiges Kasein, mit Formaldehyd unlöslich gemacht = 84% Glyzerin.

Wenn man die zahlreichen von Kunststoffen enthaltenden Patente durchsieht, muß man staunen, daß diese Tatsachen noch so oft verkannt werden. So erfüllt eine große Anzahl der neuen Kunstleder oder Zelluloidersatz versprechenden Patente nicht die Forderung einer Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, je nach leichte Luft. Das Kunstleder z. B., das die britische P. 23755 (313 r. e.) betrifft, wird an feuchter Luft klebrig und weist salzige Tränen, ebenso derjenige des französischen P. 261956 (313 r. n.). Die künstlichen Fournieren des D. R. P. 91595 (272 l. n.) können den Abwaschen nicht vertragen, so wenig wie derjenigen des D. R. P. 80146 (227 l. m.). — Auch dem Zelluloid werden Magnesium-Kalziumchlorid und Glyzerin zugesetzt, wie z. B. in den französischen Patenten 339081 (34 r. n.) und 344501 (34 r. m.), hier allerdings um die leichte Entzündlichkeit herabzusetzen oder aufzuheben, wobei aber eine der wertvollsten Eigenschaften dieses Stoffes, die vollständige Wasserfestigkeit, verloren geht.

Wir kennen zur Zeit keine Substanz, welche gehärtete Eiweißstoffe e. dgl. geschmeidig macht, damit Wasser aber nicht auswaschbar ist. Alle Produkte aus gemischten Stoffen, die geschmeidig und elastisch sind, nehmen Wasser auf und geben auch Stoffe daran ab.

Clayton hat sich durch die D. R. P. 181754 und 198711 die Darstellung von Polyglyzerinen aus Glyzerin und deren Verwendung zum Geschmeidigmachen plastischer Massen schützen lassen. Er hat Gewebe mit einer Masse aus 30 Teilen Kölner Leim, 45 Wasser, 35 Stärkesyrup, 5 Polyglyzerin appretiert und 3 Stunden in kaltes Wasser gelegt. Während der gleiche Appret mit gewöhnlichem Glyzerin nach einstündigem Lagern in kaltem Wasser völlig gelöst war, enthielt das mit Polyglyzerinpräparat appretierte Gewebe noch reichliche Mengen Appret. Schreibpapier, den mit einer Lösung von 1 Teil Gelatine, 0,25 Polyglyzerin und 4 Wasser auf beiden Seiten bestrichen und so der Luft getrocknet wurden war, hielt der Polyglyzerinpräparat nach 48stündigem Liegen in kaltem Wasser noch fest [1]. Zahlreiche Inhalte. Andrerseits Angaben über die Brauchbarkeit der Polyglyzerine zum Geschmeidigmachen plastischer Massen sind mir nicht bekannt, doch sollte dies Produkt, wenn es so vorzügliche Eigenschaften aufweist, trotz seines infolge der Herstellung und des Rohmaterials gewiß hohen Preises ausgiebige Verwendung in der Industrie plastischer Massen an Stelle von Glyzerin finden.

Betreffs der Wasserfestigkeit plastischer Massen kann man unterscheiden:

1. Vollkommen wasserfeste;
2. Massen, die Wasser aufnehmen, aber darin unlöslich sind;
3. Massen, die in Wasser lösliche Bestandteile enthalten.

Vollkommen wasserfeste plastische Massen können, sofern ihre Bestandteile rein mechanisch gemischt und nicht chemisch verbunden sind, nur aus wasserunlöslichen und nicht quellbaren Stoffen bestehen.

Die zweite Gruppe umfaßt gerade das Gebiet der lederähnlichen plastischen Massen, in dem am meisten gearbeitet wird, ebenso dasjenige der gehärteten Eiweißstoffe. Leim, Gelatine, Kasein, Kleber, Albumine. In Anbetracht der ausgedehnten Verwendung dieser Stoffe möge näher darauf eingegangen werden. Leim, Gelatine, Eier- und Blutalbumin sind in Wasser löslich, Kleber und Kasein in verdünnten Alkalien, letzteres

[1] Chemiker-Kalender 1905.

[1] Chem. Rep. der Chem. Ztg. 05, 367.

auch in sehr verdünnten Säuren. Alle diese Stoffe sind im trockenen Zustande spröde, unelastisch, leicht zerbrechlich und (vor der eventuellen Lösung) in Wasser quellbar. Durch Härtungsmethoden läßt sich die Quellbarkeit verringern (nicht aufheben), die Löslichkeit verschwindet, und Leim und Gelatine werden in wasserhaltigem Zustande unschmelzbar. Die beiden letzteren lassen sich härten durch Behandlung mit Alaun bezw. schwefelsaurer Tonerde, Gerbstoffen, Bichromaten und nachfolgende Belichtung, Aldehyden, besonders Formaldehyd. Kieber Albumine und Kasein werden vorzugsweise durch dampfförmigen Formaldehyd unlöslich gemacht, letzteres auch durch Ueberführung in Metallkaseinate. Alle diese gehärteten Produkte stellen in trockenem Zustande spröde, unelastische und leicht zerbrechliche Körper dar. Sie lösen sich nun nicht mehr in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, nehmen aber Wasser in beträchtlichen Mengen, teilweise schon aus feuchter Luft auf, und zeigen im wasserhaltigen Zustande zum Teil Elastizität und Biegsamkeit. Beide Eigenschaften werden meist schon durch Lagern an der Luft mit normalem Feuchtigkeitsgehalt erworben, bezw. tritt überhaupt nur eine dem entsprechende Austrocknung ein.

Die beträchtliche Aufnahmefähigkeit der gehärteten Eiweißstoffe für Wasser geht aus folgenden Versuchen hervor: Zirka 0,3 mm dicke Blätter der fraglichen Stoffe wurden mit verschiedenen Härtungsmitteln behandelt, in einem sehr trockenen Raum bei zirka 15° getrocknet und in Wasser von 15° gebracht. Es hatten aufgenommen:

	nach		Verhalten
Gelatine, gehärtet mit einer 3,5% CrO_3 entsprechenden Menge Bichromat	5 Minuten	48,04 %	Weich, biegsam
	15 „	69,27 „	„ „ keine Festigkeit
	1 Stunde	65,00 „	Bricht bei scharfem Biegen.
Gelatine, gehärtet mit Formaldehyd	5 Minuten	89,22 „	Weich und biegsam wie nasses Papier
	15 „	112,11 „	Bricht bei scharfem Biegen und läßt sich mit den Fingern zerreiben
	1 Stunde	114,28 „	
Gelatine, gehärtet mit 6% Tanninlösung, Härtungsdauer 72 Stunden	5 Minuten	5,91 „	Fast spröde
	15 „	28,38 „	Weicher läßt sich scharf biegen
	1 Stunde	61,90 „	Wenig noch schwach elastisch
Gelatine, gehärtet mit Aluminiumsulfat, Härtungsdauer 72 Stunden	5 Minuten	69,65 „	Ziemlich fest
	15 „	105,01 „	Elastisch, biegsam ohne zu brechen
	1 Stunde	212,52 „	„ „ „ „ „
Eiweißhäute, gehärtet mit Formaldehyd	5 Minuten	6,95 „	Spröde, bricht bei leichtem Biegen
	15 „	17,65 „	Etwas biegsamer, läßt sich zwischen den Fingern zerreiben.
	1 Stunde	17,60 „	
Kasein, in Ammoniak gelöst und mit Formaldehyd gehärtet	5 Minuten	11,03 „	Fast biegsam
	15 „	29,41 „	Fast biegsam und elastisch
	1 Stunde	50,06 „	Fast läßt sich scharf biegen ohne zu brechen, aber leicht zerreiben.

Man erzählt hieraus, daß obige Stoffe nach in gehärtetem Zustande nicht nur viel Wasser aufnehmen vermögen, sondern auch nicht nur eine geringe Festigkeit in wasserhaltigem Zustande zeigen. — Es bedarf wohl keiner Erwähnung, daß sie weder die Kautschuk- noch Zellulosederivate ernstlich in Frage kommen können und ihre Anwendungsfähigkeit auch in ordinären Fällen sehr beschränkt sein wird. Die meisten diesbezüglichen Patente, z. B. die französ. P. 22334 (227 n. n.) und 4904 (228 l. m.), die D. R. P. 200952 (228 l. o.), den amerikanischen P. 960116 (228 l. o.), sowie die beiden D. R. P. 74009 und 95833 (227 l. n.), die Chromleimmassen als Dachbedeckung verwenden wollen, sind praktisch wertlos.

Mit Formaldehyd gehärteten Kasein kann allerdings durch Pressen und geeigneten Trocknen eine Quellungsfähigkeit etwas vermindern, worauf auch mehrere Patente z. B. D. R. P. 225259 (131 l. m.) und D. R. P. 147904 (109 l. m.) Rücksicht nehmen. Gerbstoff-Gelatine-Membranen werden schon längst zum Dialysieren benutzt, ein Beweis dafür, daß ihre Fähigkeit, Flüssigkeiten durchzulassen, beträchtlich ist. Chromleim-Membranen weisen die gleiche Eigenschaft auf, wie folgender Versuch beweist: Eine 0,35 mm dicke Chromleimplatte wurde an ein Dialysierglas von 13,5 qcm Oeffnung geklebt und darauf mit einer Lösung von 2,5 g Kochsalz in 25 ccm beschickt. Nach 24 Stunden waren 0,23 g, also fast 10%, durchdiffundiert.

Gehärtete Eiweißstoffe nehmen aber auch aus feuchter Luft schon Wasser auf. Wenn in der Luft eines trockenen Zimmers gut getrocknete und infolgedessen sehr spröde Blätter von 0,1 mm Dicke, die in den angegebenen Versuchen benützten Massen, mit 1 bis 2 Stunden in dem Laboratorium, dessen Luft mit Wasserdampf gesättigt war, aufgehängt wurden, so waren sie viel weicher geworden und ließen sich biegen ohne zu brechen.

Es ist klar, daß diese Fähigkeit der Wasseraufnahme durch die Gegenwart der zum Geschmeidigmachen dienenden Stoffe, die meistens selbst sehr hygroskopisch sind, noch vermehrt wird. Wenn das D. R. P. 102234 (228 l. o.) wasserfreien Leim, wasserfreies Glyzerin und feinst gepulverten Bichromat verwendet, so wird die resultierende Masse beim Gießen allerdings keine Schwindung zeigen, an der Luft aber begierig Wasser aufnehmen und ihr Volumen entsprechend vergrößern, denn Leim und Glyzerin in wasserfreiem Zustand sind äußerst hygroskopisch, auch wenn ersterer gehärtet ist. Den gleichen Wert besitzen das bis P. 4154 und das amerik. P. 952724 (228 l. n.).

Zahlreich sind die Versuche, durch Beimischung von unlöslichen Stoffen zu wasseraufnehmenden wasserfreien plastischen Massen zu erzielen. Oele, Fette, Harze, Wachs, Teer usw. werden hierzu verwendet, z. B. von dem bisherigen P. 24002 (250 l. o.), D. R. P. 132609 (277 l. o.), aber auch auf diese Weise kann die Wasseraufnahmefähigkeit nur verlangsamt, keineswegs aufgehoben werden. Abgesehen davon ist eine homogene Mischung von geschmolzenem Leim z. B. mit Oelen oder Harzen schwierig zu erzielen und dann sind die erzielten Produkte wenig fest und werden mehrfach spröde. Eine Mischung von Stoffen, die mit Wasser leicht mischbar oder durch dasselbe benetzbar sind mit hygroskopischen oder stark wasserhaltigen bezw. in Wasser gelösten Substanzen bildet — mehr keine chemische Reaktion eintritt, wie z. B. zwischen Fett und Lauge — eine flüssige oder feste Emulsion, deren Bestandteile keinen innigen Zusammenhang haben. Er wird um so geringer sein, je mehr sich die Mengenverhältnisse von unbenetzbarer und hygroskopischer oder

Google

wasserlöslicher Substanzen einander nähern, es wird größer sein, je bedeutender die Menge des indifferenten Stoffes ist. Derartige neugebildete Mischungen sind z. B. Massen aus Leim, Glycerin, Oelen, Harzen oder Wachs, neben Chlorkalzium-Stärkekleister und Oel, Zelluloid und Gelatine, Wasserglas und Fett, Albumine und Schwefel. Die Arbeit von Kenisch bietet reichhaltiges Material dieser Art.

Einige Erfinder werden Agar-Agar mit Oel, Wachs u. dgl. gemischt, oder z. B. das D. R. P. 202131 (90 l. m.) erreichen damit aber auch nichts. Agar nimmt, wie Leim, große Mengen Wasser ein und ist durch die üblichen Härtungsmittel nicht immer unlöslich zu machen. — Ein mit verwendetes Grundstoff plastischer Massen ist das Ossein, entleimter und entkalkter Knochen. Beispiel: brit. P. 374347 (228 i. o.), D. R. P. 179833 (251 i. m.). Es nimmt ziemliche Mengen Wasser ein, auch schon dem Herzen mit Formalin und dergl. in der Hitze geht wasserhaltigen Ossein in Leim über, wird also löslich. — Viel verwendet wird Keratin, z. B. im D. R. P. 109737 (251 l. m.) und im D. R. P. 184915 (251 l. m.), das es sich zu den unlöslichsten Eiweißstoffen gehört, durch die Behandlung mit Säuren oder Alkalien aber, wie sie von den täglichen Verfahren eingeschrieben ist, gespalten wird.[1]) Die Spaltungsprodukte sind teils löslich, teils zeigen sie die Quellbarkeit der Eiweißkörper und in trockenem Zustande deren Sprödigkeit; beides allerdings in geringerem Maße als wie z. B. Albumin aus Blut oder Eiern. Für Isolierung der Materialien der Elektrotechnik sind diese Ossein-Produkte sicher brauchbar.

Die plastischen Massen der dritten Gruppe, die wasserlösliche Stoffe enthalten, können nur in einzelnen seltenen Fällen brauchbar sein. Zu ihren Hauptbestandteilen zählen die oben genannten zum genehmen dig und elastisch machen bestimmten Stoffe, wie Chlorkalzium, Glycerin, Zucker, Melasse, Sellie und viele von ihnen sind sogar mit eingehärtetem Leim oder Kasein u. dgl. heißt, wie z. B. das D. R. P. 202849 (227 l. m.) ein Kautschukersatz, dann D. R. P. 215682 (211 i. m.) das „gummiähnlich" sein soll, ohne brit. P. 6687 (227 l. o.). — Hierher gehören auch verschiedene plastische Massen, die sie „zerstörbare Zelluloid" ergeben sollen und zu diesem Zwecke außer Zelluloid Milchsäure, französisches P. 409406 (89 l. o.), Glycerin, französ. P. 319081 (64 i. o.), Chlorkalzium, französ. P. 322457 (64 i. o.), Zinkchlorid, französ. P. 351555 (65 l. o.) und andere wasserlösliche Stoffe enthalten sollen. Filme aus diesen Massen sind z. B. für photographische und mithin auch kinematographische Zwecke unbrauchbar. — Eine plastische Masse, die ein unlösliches und lösliches Stoffen gemischt ist, wird immer letzteres an Wasser abgeben.

Auf die zu den meisten Fällen zu fordernde Wasserfestigkeit wird, wie aus Vorstehendem ersichtlich, noch zu wenig Rücksicht genommen. Ein Kautschuk, Gutta-percha, Horn, Elfenbein, Holz-, Zelluloidreste müssen gegen Wasser und vor allem feuchte Luft widerstandsfähig sein, sonst ist er wertlos oder kann die täglichen Originalstoffe höchstens in einzelnen Fällen vertreten, verdient aber dieses nicht den Titel eines „Ersatzes". Einige Erfinder sehen die Unbrauchbarkeit ihrer wasserempfindlichen Produkte ein und überziehen sie mit einem Lack oder dergleichen, um sie wasserfest zu machen, wie z. B. in dem amerikan. P. 777647 (290 l. o.) geschieht. Aber einmal haben Lacke und Firnisse oft vielfach in Frage kommende Stoffe, z. B. Chrom- oder Formalinleim, schlecht, und dann tritt bei Abnützung oder Verletzung der unbrauchbare Kern zu Tage, so daß das Notanstrichmittel des wasserdichten Ueberzuges mit der durch und durch wasserlösliche plastischen Masse nicht in Wettbewerb treten kann.

Je teurer ein Produkt ist, um so größer sind die allgemeinen Bemühungen einen billigen Ersatz dafür zu schaffen. So heimsen auch die Erfinder plastischer Massen mit besonderer Vorliebe mit der Herstellung von Kautschuk- und Guttaperchaersatzmitteln und zwar kann man hier ganz allgemein von Versuchen mit unbrauchbaren Mischungen reden. Verschiedene Kunstgummirezepte, die nicht einmal wasserfestes Material ergeben, wurden schon erwähnt. Andere Vorschriften gehen Mischungen von Kautschuk mit Guttaperchen, mit allen möglichen Stoffen, z. B. das amerik. P. 980807 (250 i. o.), das brit. P. 347943 (173 i. o.), das französ. P. 353210 (270 i. m.) die, wenn sie ersteren nicht in sehr beträchtlicher Menge enthalten, unbrauchbar sind, dann aber lediglich einen gefüllten Kautschuk vorstellen. Die Auswahl der Füllmittel ist oft eine dankbare Anregung, wie denn z. B. das amerik. P. 977423 (290 l. m.) unter anderen Stoffen Dextrin und Glycerin verwendet. Von allen Ersatzmassen hat Kautschuk keine bisher keine einzige einigermaßen mit dem Original-produkt in Wettbewerb treten und ein weiteres Arbeiten auf diesem Gebiete ist um so aussichtsloser, als die technische Gewinnung des synthetischen Kautschuks in greifbare Nähe gerückt ist.[1])

Mehrere plastische Massen werden irrtümlich als vulkanisierbar bezeichnet, z. B. die des französ. P. 416644 (252 i. o.) und des brit. P. 14227 (272 i. o.), wobei es sich meist um Kautschukersatz handelt. Unter Vulkanisation versteht man dieses nicht das Erhitzen einer beliebigen Substanz mit Schwefel oder deren Behandlung mit Chlorschwefel, sondern lediglich die Anlagerung von Schwefel an Kautschuk oder an Guttaperchen und gewisse Oele, bei welchen die Addition in fast analoger Weise wie bei ersterem vor sich geht.[2]) Durch falsches Gebrauch der Worten vulkanisieren wird der Anschein erweckt, als ob durch die Schwefelung ebenso wertvolle Produkte entstünden wie bei der Vulkanisation des Kautschuks. Dass ist aber keineswegs der Fall, wenn z. B. Bitumen und Schwefel bei Gegenwart von Metalloxyden erhitzt werden, wie das brit. P. 21742 (291 l. m.) angibt.

Ein großer Mangel an sich elementarer chemischer Kenntnisse macht sich überhaupt bei vielen Erfindern geltend. Wenn z. B. der Patentnehmer des amerik. P. 533746 (232 i. o.) glaubt, durch Verwendung von konzentrierten Bichromatlösung Gelatine besonders stark härten zu können, so befindet er sich in einem gewaltigen Irrtum. Leim und Gelatine nehmen je 100 Teile 3,3—3,5 Teile Chromoxyd auf.[3]) 100 g Leim bedürfen also nur zu 7 g Kaliumbichromat, eine konzentrierte Lösung desselben enthält 12%. Bei der hohen Giftigkeit des Bichromates ist stets darauf zu achten, daß kein Ueberschuß davon in der fertigen Masse bleibt.

Es sei hier noch erwähnt, daß dickere Chromleimschichten sehr langsam vom Lichte durchdrungen also gehärtet werden. Der D. R. P. 262131 (228 i. o.) sucht durch ein kaum rentables Verfahren kompakte und gleichmäßig elastische (!) Körper aus Chromleim herzustellen.

Der Erfinder des D. R. P. 55246 (351 l. o.) welcher ein gelöschtem Kalk, Phosphorsäure, Kreide, Magnesium oder Baryumoxyd, Bleizucker, Bleikarbonat, Zinkoxyd und Sellie, Albumin und Gelatine einen Elfenbeinersatz und derjenige, der in der Textilbranche verwendbare

[1]) Vergleiche Lehnbuch: Chemie d. Eiweißkörper 1. Auflage, S. 287.

[1]) Vergl. Kunststoffe S. 65, Loewen: Synthetischer Kautschuk.

[2]) Vergl. Kunststoffe S. 263, Hubner: Oelmischung, reine Herstellung und Verwendung.

[3]) Vergl. Bull. Soc. Chim. 29 S. 11, Lumière & Seyewetz: Die Härtung von Gelatine durch Chromoxyd.

Digitized by Google

Gegenstände aus Wollflocken, Harz, Terra alba, Ton, Britisch Weiß, gekochten Kartoffeln, Aluminium, Schellack und Alkohol (amerik. P. 627207 (273 I. u.) herstellen will, sind ebensowenig mit chemischen Kenntnissen beschwert wie der Urheber des französischen P. 345415 (64 r. u.), der dem Zelluloid seine Entzündlichkeit durch Zusatz eines Gemisches von Alkohol, Magnesiumsalz, Bromkalium, Borsäure, Bleiazetat, Ammoniaksalz, Alaun und oxalsaurem Natron nehmen will.

In vielen Patenten tritt zu Tage, daß die Erfinder keine richtigen Vorstellungen von den Eigenschaften der Stoffe haben, die sie als Ersatz schaffen wollen, und von denen der Bestandteile, die sie hierzu verwenden. So will das D. R. P. 117542 (87 I. o.) den bei 115° schmelzenden Kamphet im Zelluloid durch den bei 80° schmelzenden Naphthalin ersetzen, die französischen Patente 408406 (81 I. o.), 319926 (88 I. u.), 342464 (89 r. o.) durch Intrinsum, Mihbzäum, Formalingelatine, Torpentin oder Harz und Azeton ersetzen, das D. R. P. 221081 (88 u.) Metallsulfatstoffe anwenden. Man dachte bei diesen Vorschlägen (mit Ausnahme des zuerst angeführten Patentes) nicht daran, daß das Zelluloid gerade darum so vorzügliche Eigenschaften entwickelt, weil es eine Lösung von Nitrozellulose in Kamphor und nicht eine Mischung ist. Ersatzstoffe für Kamphor müssen also vor allem die Fähigkeit haben, die Nitrozellulose zu lösen, was natürlich Gelatine, Moltodextrin und viele andere der im Vorschlag gebrachten Stoffe keineswegs vermögen. Auch wird von Zelluloid, der auf Film für photographische und kinematographische Zwecke verarbeitet werden soll, eine möglichst hohe Entzündlichkeit und Durchsichtigkeit verlangt, weshalb auch aus diesen Gründen schon viele der als Kamphorersatz und zum Unentzündlichmachen vorgeschlagenen Substanzen als unbrauchbar erweisen.

Zahlreiche Vorschriften zur Erzeugung von Kunstholz, Zementersatz, Pflastermaterial usw. dgl. beweisen auch obige Behauptung. Man denke sich ein Kunstholz aus Chlorkalk, Soda, Leim, Wasser und Holz nach dem Franzose P. 339308 (227 I. m.) oder aus Borax, Alaun, Pottasche, Zinksulfat, Chlorcalcium, Natriumbikarbonat, Wasserglas, Kalk, Wasser, Stroh, Papier, Baumwolle usw. bestehend, von dem englischen P. 504988 (335 r. m.) ungibt. Merkwürdig ist auch das elektrische Pflaster aus gebranntem Gips, Altheee (Eibisch) und Dextrin des amerikanischen Patentes 640735 (351 r. o.) und das zahlreichmischende Legat, das nach dem D. R. P. 55962 (335 r. m.) aus Sägespänen, polymerisiertem Leinen, Eisen, Graphit, Firnis, Vaseline, schwarzem Seife hergestellt und mit Seifenwasser geschmiert wird. Die nach dem englischen P. 745050 (335 I. m.) zur Herstellung geeignete Masse aus Holzbrei, Spänen, Leim, Gips, Fasermaterial, Papier, Lauge und Alaunlösung dürfte kaum einem Bau von Wolkenkratzern zu empfehlen sein.

Wasserglas wird oft in unsinniger Weise angewendet. Gummihe von Naturmuskat, Papierbrei und Glasgalvanoplastik, P. 627008 (335 I. m.) aus von Wasserglas, Holzbrei, Weizenmehl und Gummi, brit. P. 2508 (313 I. u.), z. B. werden oberflächlich rasch, innerlich recht langsam, bei großen Stücken gar nicht erhärten, weil die äußere undurchdringliche Schicht den Zutritt der die Härtung verursachenden Kohlensäure der Luft verhindert. Es muß bei Wasserglas enthaltenden plastischen Massen durch Zusatz eines Salzes die Bildung eines unlöslichen Silikates, z. B. Kieselsäurehydrat, veranlaßt werden. Alle derartigen Massen haben aber den Nachteil, daß sie infolge der Umsetzung mit dem fällenden Körper ein lösliches Alkalisalz enthalten.

In mehreren Patenten findet man als Hauptbestandteil Mehl oder Stärke und Erdalkalichlorid angewendet, z. B. im D. R. P. 215682 (291 r. u.), österreich. P. 42026 (312 r. m.), brit. P. 23755 (313 I. u.). Während Wasser erst bei höheren Graden Stärke in Kleister überführt, bewirken dies die Erdalkalichloride schon bei gewöhnlicher Temperatur oder nach geringem Erwärmen, und sie verhindern auch durch ihr Wasseranziehungsvermögen das Eintrocknen der Massen. Es ist erstaunlich, daß diese Mischungen immer wieder patentiert werden, trotzdem sie schon längst in der Textilindustrie als Appreturmittel verwendet werden[1]) und zu sonstigen Zwecken ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser und geringer Festigkeit wegen unbrauchbar sind.

Eine beträchtliche Anzahl von Patenten befaßt sich mit der Herstellung von Isolierstoffen für elektrotechnische Zwecke, z. B. das amerik. P. 939982 (291 I. m.), das brit. P. 18988 (291 r. m.). Um gut isolierende Stoffe zu erzielen, ist es unbedingt nötig, auf völligen Wasserfreiheit der einzelnen Bestandteile zu achten und z. B. Teer oder Pech vor dem Mischen mit den (trockenen) Füllstoffen zu entwässern. Albumine, Wasserglas und überhaupt alle Substanzen, die Wasser aufnehmen oder lösliche Salze neben Wasser enthalten, eignen sich nicht zur Herstellung isolierender Massen, z. B. das D. R. P. 182780 (33b I. u.). Daß die zahlreichen Kautschuk- und Guttaperchaersatzmassen auch in Bezug auf Isolierfähigkeit meistens versagen, ist infolge ihrer Zusammensetzung ohne weiteres klar.

Das Problem, Gips auf einfache und billige Weise wasserfest zu machen, ist noch immer nicht einwandfrei gelöst, doch kann man bedeutend widerstandsfähigere Massen mit Hilfe von Gips herstellen, als nach dem brit. P. 1838 (336 r. u.) und dem amerikan. P. 479907 (336 r. u.) erhalten werden.

Es bleibt nun noch ein wichtiger Punkt zur Besprechung übrig, der von vielen Patentnehmern gar nicht oder ungenügend berücksichtigt wird, die

Wirtschaftlichkeit der Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.

Industrielle können nur solche Produkte erfolgreich auf den Markt gebracht werden, die neben möglichst geringen Material- und Herstellungskosten auch allen berechtigten Anforderungen zu entsprechen vermögen. Ein billiges aber schlechtes Surrogat für einen guten aber teuren Stoff ist fast immer unbrauchbar, auch wenn es vielleicht einige Eigenschaften des Originales aufweist. Darum müssen die brauchbaren Produkte, um niedere Preise zu erzielen, in möglichst wirtschaftlicher Weise und aus möglichst billigen Materialien unter vollständiger Ausnützung der zur Fabrikation verwendeten Maschinen und Apparate hergestellt werden, müssen in den ihnen zustehenden Gebieten allgemein verwendbar, wo nötig leicht verarbeitbar sein, und dürfen beim Legen keine ausschwindenden Veränderungen zeigen (wie z. B. gehärtete Leimmassen). — Über die wirtschaftlichen Momente, die zu geben wurde oben schon gesprochen. Auch bezüglich des Trocknens der geformten Massen schlagen einige Patente z. B. das D. R. P. 103990 (292 r. m.) und 225259 (131 r. u.) unverhältnismäßig teure Wege ein, indem sie das Wasser durch Alkohol verdrängen. Da hier denaturierter Spiritus einer Bemängelung wegen kann in Frage kommen kann, müßte 96%iger Spiritus zum Preise von ca. 2 Mk. für das Kilo verwendet werden, wobei eine rentable Fabrikation kaum möglich ist.

Wenn ein Kunstprodukt seit längerer Zeit eine feste und wichtige Stellung in Industrie und Handel eingenommen hat, ist es gewöhnlich nicht leicht durch ein Fabrikat zu verdrängen, das bei wesentlich höherem Preise einige Vorteile aufweist. Alle diejenigen Gi

[1]) Muspratt's Chemie IV. Auflage, 889, Bd. II. S. 313.

Digitized by Google

biete der Industrie und des Handels, welche dem Ersatzlinge Produkt benötigen, haben dessen Preis allein ihren fabrikatorischen Einrichtungen und Kalkulationen zu Grunde gelegt und die Vorteile einzelner einzelner Produkte besseren Stoffen können nicht gegen die Nachteile einer bedeutenden Preissteigerung in Betracht kommen.

Ein praktisches Beispiel dafür bietet das Zelluloidersatzmittel der Camphorwerke und ein Ersatzzelluloid sehr erwünscht wären, wenn beides zu angeblich gleichen Preisen wie die bisherigen Fabrikate hergestellt werden könnte. Aber mehr viele der direkten Vorschläge und trotz ihrer Brauchbarkeit vom nationalen oder physikalischen Standpunkt aus undurchführbar, weil sie ohne Rücksicht auf den Preis gemacht wurden. So wurden als Camphorersatz folgende Stoffe empfohlen, deren Preise ohne weiteren die Unmöglichkeit ihrer Verwendung ergibt:

			Preis 1 kg Mark
Das amerik. P. 566349 (87 i o.)		Antipyrin	30—32[1])
		Telypyrin	110
		Salypyrin	12
„	„ 572135 (87 i o.)	Salfonal	26
		Trional	46
„	„ 340265 (87 i n.)	Methylacetanilid	ca. 100
D. R. P.	185808 (88 i m.)	Bromal	45

Man brauchte auch die letzten Stoffe, welche Cloeman in Patente (88 i n.) vorschlagen und hatte dagegen den heutigen Marktpreis von Kampher, der Mk. 3,80 pro Kilo beträgt (100 Kilopreis).

[1]) Die Preise sind der Liste von E. Merck und den Handelsberichten der Chemiker-Zeitung entnommen.

Viele plastische Massen werden durch einige Bestandteile so verändert, dass sie mit anderen Kunst- oder Naturprodukten nicht in Wettbewerb treten können wie z. B. die durch D. R. P. 82294 (39 i n.) das Natrium-wolframat, Kollodiumwolle und Kampher enthält, das amerik. P. 503425 (90 i n.), den Titanoxyd oder Titanoxyd (kg zu 18 Mk.) verwendet. Eine Pflasterung von Straßen, wie sie die Franzosen P. 335909 (35 i m.) oder gar das D. R. P. 116126 (27 i o.) vorschlagen, kann natürlich wegen der hohen Kosten nie in Frage kommen. Auch sämtliche Kautschuk- und Guttaperchaersatzmassen, die neben Leim Kasein u. dergl. Kautschuk- und Guttaperchaerhalten und wegen der hohen Preise letzterer und ihrer sehr beschränkten Anwendungsfähigkeit sogar nicht mit wirtschaftlichen Vorteil herstellbar und meistens wohl überhaupt nicht abzusetzen.

Sie teilen das Schicksal der Unbrennbarkeit und Unzerstörbarkeit mit einer grossen Anzahl plastischer Massen, die ihre Erfinder und Vertreiber nie so viel eingebracht haben, dass die Patentkosten gedeckt wurden.

Alle Erfinder plastischer Massen werden daher, sofern sie nicht selbst über die nötigen chemischen und technischen Kenntnisse verfügen und über die Preise der schon bestehenden Produkte unterrichtet sind, gut tun, wenn sie vor der Patentierung und vor der Herstellung im Großen Fachleute zu Rate ziehen, denn eine Bereicherung des Marktes plastischer Massen mit unbrauchbaren Fabrikaten, die mit den bestehenden nicht in Wettbewerb zu treten vermögen, ist zwecklos, schädigt den Ansehen der ganzen Industriezweigen und nicht zuletzt den Erfinder selbst.

Ueber bunte Lackeffekte.

Von Dr. Fritz Zimmer, Tempelhof.

I. Einzelgang bunter Lackeffekte auf Zelluloid, Kunstseide, Leder und Kunstleder.

Ihr rasches Aufblühen und ihre dauernden Erfolge verdankt die noch immer in starker Entwicklung befindliche Zelluloidindustrie nicht zuletzt dem Umstand, daß sich durch bunte Lacke mehrere farbige dauerhafte Effekte auf dem neutral rechts nöhteten wirkenden Material erzielen lassen. Schon seit langer Zeit angewandt wird die allgemein bekannte Methode, Zelluloid mit einfarbigen bunten Lacken zu dekorieren. Eine in neuerer Zeit viel benützte Ausführungsmethode ist folgende: Auf die matten Seite einer Zelluloidstreifens werden mit transparenten oder deckenden Lacken allerhand Tupfen, Spritzen usw. verschiedener Nuancen angebracht, die kaum getrocknet, durch Überwischen mit einer bräunlichgrau Deckfarbe (etwa Weiß oder Grau) mit einander verbunden werden. Es entsteht dann eine äußerst natürlich wirkende bunte Marmorierung, deren Verbindung mit der glänzenden durchsichtigen Vorderseite einen vorzüglichen, absolut naturgetreuen Effekt gibt. Durch Verwendung geeigneter Farben wird auf diese Weise auch die bekannte Schildpattimitation erzielt. — Das so vorbehandelte Zelluloid dient in bedeutender Menge zur Fabrikation von Schutzkappen für Phantasieknöpfe, deren Lacküberzug naturgemäß nicht beschädigt werden kann, da er sich, wie oben beschrieben, auf der unteren, äußerlich nicht sichtbaren Seite befindet.

In neuester Zeit ist diese Maltechnik noch besonders ausgebaut worden, so dass die Verwendung von Zelluloidlackunterlagen für bunte flüchtige Industrielacke eine viel allgemeinere geworden ist. Zwischen verschiedenfarbigen Spritzen oder Zapondecklackstupfen werden solche rötlich leuchtenden, transparenten bunten Lacken angebracht und die einzelnen Farbenpartien mit bräunlichem, weinhefe Haarpinsel oder durch Aufblasen von Preßluft aus einer wattdüsigen Spritze „verrieben", wodurch die glänzende Vorderseite der Zelluloids den Charakter von geschliffenem Gestein, etwa von Achat, Onyx oder Topas bekommt. (Untersuchung.) Auf diesen Weise werden Rahmen für Bilder, Gläser aller Art und ähnlichen kunstgewerblichen Stücken geschmackvoll dekoriert. Um dem Zelluloid den Ansehen von Schildpatt zu geben, werden transparente gelbe und dunkelrötlichbraune Lacke verwendet.

Die Unbrennbarmachung wird in der Praxis häufig auf sogen. „Filmzelluloid" verwendet, einem in der Masse schwach bläulichgefärbten Material, das silbrige Flitterchen eingesprengt enthält. Dieses erhielten durch einen goldgefärbten, transparenten Industrielack nicht mehr das Aussehen von Goldflittern. Durch geschickte Kombination bunter Anstrichfarben wird bei einiger Übung aus dem unscheinbaren Zelluloid ein Material erhalten, das wie kostbarer Gestein wirkt, in dem Flitter von Schwefel oder Kupferkies eingesprengt sind.

Durch stark verdünnte, mit verschiedenen Zusätzen versehene Zaponlacke werden auf Zelluloid prachtvolle Irisfarbenwirkungen hervorgerufen, die in der Kopfbedeckung und in der Flitterindustrie Anwendung finden. Es werden dadurch auf einfache und bequeme Weise Perlmutterimitationen erzielt. Zur Hervorbringung ähnlicher aber stärkerer Effekte werden auch kontrastfarbige transparente Zaponlacke verwendet, die mit Silber oder Gold bronzen angeführt werden.

Die in neuester Zeit den verschiedensten Zwecken dienenden Kunststoffe Bakelith und Ivalith werden mittels flüchtiger Lösungsmittel vielfach mit farblosen oder gefärbten Schutzüberzügen versehen, die dann Materialien je nach Bedürfnis ein matteres oder glänzenderes Aussehen geben. Das Anbringen der Lacke geschieht ähnlichwie wie durch Spritzmaschinen, aber auch mittels Pinsel oder durch einfaches Tauchen der zu behandelnden Stücke in das Lackbad. Von den Industrien, die diese Kunststoffe in großen Mengen verarbeiten und mit geeigneten Lacken versehen, spielt die Knöpf- und Bijouteriebranche die Hauptrolle.

Auch Kunstmassen aller Art werden auf ähnliche Weise je nach Verwendungszweck und Charakter der zu behandelnden Stücke dekoriert und vor äußeren Einflüssen geschützt. Meistens herrscht hier das Bedürfnis vor, den Stücken ein „antikes" Gepräge zu geben, wodurch der Gegenstand den Anschein von Altertümlichkeit hervorrufen soll, der natürlichen Grünspan angesetzt hat. So werden Vasen, Köpfe etc. aus Kunstmasse mit einem pompejanischgrünen Mattlack deckend überspritzt und in die Tiefen ein lichtgrünes Deckfarbe „eingesetzt". Durch gleichmäßigen Anbringen von Kunstmassen mit hellbraunem, gelbrotem Industrielack wird zu geschickt angebrachten Mustern der Eindruck von Holzbildhauerarbeit vorgetäuscht.

Gewisse verschiedenartige Ueberzüge werden durch Tauchen in Zaponlacken die Zusätze von letzten Oelen, auch von Harzen enthalten, für Wasser undurchlässig gemacht. Das Anbringen der Lösungen kann auch durch Spritzen oder Anfärben geschehen; Bedingung zum guten Gelingen ist jedenfalls, daß die zu behandelnden Materialien vor den Zaponlacken bereits einem gewissen Grade durchdrungen werden. Es sind eine große Reihe dieser in der Praxis gut eingeführten Verfahren patentamtlich geschützt. Auch Kunststoffe, die in neuerer Zeit zur Herstellung von Tupfen verwendet werden, erhalten durch Unbrennen mit derartigen Lösungen die für Kranken- und Hotelzimmer usw. sehr schätzbare Eigenschaft abwaschbar gemacht zu werden.

Es gehörte bis vor etwa einem Jahrzehnt zu den größten Schwierigkeiten einen wirklich geschmeidigen, flüchtigen Lederlack herzustellen, der einen Ueberzug liefert, der auch auf die Dauer genug Elastizität behält. Die Lösung dieser Aufgabe ist die Lackindustrie dadurch sehr nahe gekommen, daß sie als Grundmaterial starke Zelluloidlösungen verwendete, die außer Kampferöl elastischmachende Zusätze in geeigneter Form enthielten. Diese heutigen Zapondecklacke werden heute in ganz bedeutenden Mengen für Leder und Lederersatzstoffe verwendet und bilden einen wichtigen Handelsartikel. Wegen ihrer bedeutenden Deckkraft werden sie besonders zum Aufträgen von stark vergilbten oder auch schadhaften Häuten verwendet. Beim Färben von stark porösem Kunstleder ist es notwendig, die Zugabe von elastischen Zusätzen zum Lack zu erhöhen, ohne die Denkkraft zu vermindern, um die Möglichkeit den leichten Abplatzens des Ueberzuges tunlichst zu begegnen.

Ein eigenartiger Gesamteindruck wird durch ein in neuerer Zeit viel angewendetes Verfahren erzielt, nach welchem sogen. „Artikleder" auf folgende Weise erhalten wird: künstlich durch entsprechend hergerichtete Walzen geprägtes Leder wird mit deckenden Ueberzügen (bunt oder mehrfarbig) versehen, die nach kurzem Trocknen mit Lösungsmittel von den Höhen entfernt werden, während die Farben in den Tiefen stehen bleiben. Naturgemäß kann man zweifarbige Farbeffekte dadurch erzielt werden, daß vor vorherigem beizgefärbtes Leder mit einer andern Farbe „eingesetzt" wird. Schwarzes Häute mit olivgrünem oder rotbraunfarbenen mit schwarzem Einschlag werden in neuerer Zeit besonders viel verbraucht. Das Verfahren eignet sich für Möbelleder (Klubsessel, Automobilsitze etc.), Lederersatzstoffe, auch Lederersatzstoffe usw. — Größere Lederverarbeitungsanstalten besitzen zum Aufbringen des Lackes Spritzmaschinen. Um dem Ueberzug einen wenig Lüster besitzt, Glanz zu geben, wird er nach dem vollständigen Trocknen mit einem farblosen elastischen Schellack oder Zaponlack überpinselt oder überspritzt.

II. Unbrennbarmachung, Imprägnierung, Schutzüberzüge und besondere Lackeffekte auf kunstgewerblichen Artikeln.

Das deutsche Kunstgewerbe und mit ihm die Feinmetallwarenindustrie haben in den verflossenen 25 Jahren einen bedeutenden Aufschwung genommen. Während früher die allgemeine Ansicht herrschte, daß ein unsere westlichen Nachbarn die Franzosen, Italiener, wärmen in Form und Farbe vornehm wirkenden Stücken in Metall oder irgendwelchem andern Material herzustellen weiß, man seit einer langen Reihe von Jahren daß die deutschen Fabrikate in Ausführung und Ton den ausländischen einst allmählich in keiner Weise nachstehen, sondern gegen die früher als unerreichbar geltenden, fremden Erzeugnisse jeden Vergleich aushalten können und. Nicht zuletzt läßt sich diese Umwandlung durch die Tatsache erklären, daß das Kunstgewerbe einen innigen, organischen Zusammenhang mit der Fabrikation feiner Industrielacke und chemischer Beizen hat. In demselben Maße, in dem sowohl die Feinmetallwarenbranche, als auch das Kunstgewerbe verstanden, ihre Erzeugnisse äußerlich zu verschönern und vor äußeren Einflüssen zu schützen, wurden entsprechend die Lacke und Farbenindustrie neue Aufgaben gestellt, die diese wie die Erfahrung lehrte im Laufe der Zeit glänzend zu lösen gewußt hat. Beide Fabrikationszweige sind also gewissermaßen Hand in Hand zu gehen, um auch in Zukunft bleibende größere Erfolge zu erzielen.

Kunstgewerbliche Artikel jeglicher Art können mit verschiedenen Mitteln oder chemischen Wegen von atmosphärischen Einflüssen geschützt resp. gefärbt werden. Es soll nachstehend gezeigt werden, auf welche mannigfache Art und Weise das moderne Kunstgewerbe imstande ist, seine Fabrikate auf mechanischem Wege mit Hilfe leicht flüchtiger Industrielacke farblos zu überziehen oder auch mit dauerhaften, vornehm wirkenden Farben zu versehen. Unter „feinen Industrielacken" sind hier Spirituslacke, Zaponlacke und ein bestimmter kleiner Teil von Oellacken verstanden, die ohne jede Wärmezufuhr in ganz kurzer Zeit trocknen und dann bald ihre volle Härte erreichen, ohne nachzukleben.

Spirituslösungen und Auflösungen von Harzen verschiedener Art, wie Schellack, Sandarak, Kopal, Dammarharz usw. in Spiritus, dem meist andere Lösungsmittel wie Amylalkohol, Amylacetat, Benzin, Aether usw. beigemischt sind. Zaponlacke bestehen aus einer Lösung einer unter bestimmten Verhältnissen eingestellten Baumwolle in Amylacetat, dem je nach den beabsichtigten Verwendungszwecken dem herzustellenden Lacken bestimmte Zusätze von Spiritus, Amylalkohol, Aether, Benzin und Aceton gemacht werden. Sowohl Spiritus als auch Zaponlacke werden unter Beigabe elastischmachender Mittel mit Erdfarben und Farbstoffen zu kornfarbigen Deckfarben vermischt. Letztere sind je nach der Art der verwendeten Grundlacken und des Mengenverhältnisses mit reinen Lack und trockenen Farben matt (Fantasielacke) oder glänzend (Emaillacke Glanzfarben). Transparente Industrielacke kommen — bunt oder goldfarbig — in großer Menge zur Verwendung und führen diese ihren jeweiligen Zweck entsprechende Namen: Goldlacke, Glühlampenlacke, Stanzzeppen, Streichzapfengold u. s. w.

Digitized by Google

Allgemeines über die Behandlung kunstgewerblicher Artikel mit flüchtigen Industrielacken.

Zum farblosen Ueberziehen von Metallen etc. eignet sich vorzüglich Zaponlack. Er liefert einen äußerst harten und zugleich elastischen, absolut undichtbaren, leicht trocknenden Ueberzug (Film), der auf dem gut entfetteten Gegenstand mit großer Energie haftet und Kratzstellen nur sehr schwer annimmt. Aber auch Spirituslacke verschiedenster Zusammensetzung werden zum farblosen Vernieren moderner Industrieartikel vielfach benutzt und werden sogar da, wo Notwendigkeit wäre, sich darum handelt, eisenoxydierte Stücke wie etwa Reliefs, Medaillen, Pfeifen usw. im äußeren Endlosen zu schützen. Die Zaponlim würde in diesem Falle nach kurzer Zeit abblättern. Die Bezeichnung „Vernieren" leitet sich von dem französischen Ausdruck Vernis = Lack ab.

Je nach Art und Ausführung der zu behandelnden Gegenstände und den physikalischen Eigenschaften derselben werden keine lediglich durch Tauchen bezw. mit Pinsel oder auch mittels Spritzmaschinen aufgetragen. Tauchlacke sind sehr einfach anzuwenden, aber ihre Verwendung ist naturgemäß beschränkt und nur da zu empfehlen, wo es sich um Körper von mäßiger Größe mit wenig reliefierter Oberfläche handelt. Nur farblosen Zaponlack von bestimmter Konsistenz eignet sich vorzüglich zum Tauchen von Gegenständen jeder Größe und Form.

Das Arbeiten mit dem Pinsel ist die gebräuchlichste Art des Lackauftragens, die allerdings eine geschickte Hand und einige Uebung voraussetzt. Handelt es sich um das gleichmäßige Färben großer, ungegliederter Flächen, so leisten die Spritzmaschinen vorzügliche Dienste, durch welche Farbe, reliefiert Gegenstände auf die zu färbenden Materialien in jeder gewünschten Nüance aufgespritzt werden. Es lassen sich durch Verwendung mehrerer farbiger Lösungen die nebeneinander in verschiedenen Richtungen auf Bänder, Luxuspapier, Holz, Tapeten, Metall, Lederimitationen usw. gespritzt werden, prachtvolle Changeeffekte erzielen. Selbst Gegenstände aus Gold und Silber werden, ohne ihren Metallcharakter zu verlieren, durch diesen Verfahren stellenweise mit einem zarten Farbhauch versehen, der auch in solcher Feinheit mittels Pinsels niemals erreichen ließe.

Zaponierte Gegenstände lassen sich durch das „Teuchgoldverfahren" (D. R. P. 84490) in äußerst einfacher und vollkommener Weise ein jedem gewünschten Goldton versehen. Dasselbe besteht darin, daß die Film beim Eintauchen zaponierter, warm getrockneter Stücke in verdünnte, spritzige Anzeim (Krupp-)Lösungen in tadelloser Weise leicht gefärbt wird. Es gelingt nach diesem einfachen, seit einigen Jahren im modernen Kunstgewerbe angewendeten Methode selbst dem Liebhaber, reich verzierte Gegenstände in eleganter Weise und in kurzer Zeit zu färben.

Aber auch durch einen entsprechend präparierten, transparenten Lack erhält rotes Metall (Tombak, Rotguß) einen gelben Ton, während gelbes Messing durch einen rotstichigen Indestrielack einen schönen Goldton bekommt. Bei der Fertigstellung großer Posten von Massenartikeln muß der Lack nicht selten korrigierend wirken, um schadhafte Stellen zu verdecken. Zart pigmentierte Lacke nehmen die Arbeit des Sandstrahlgebläses günstig auf, eine Wirkung, die sich neben ungeschliffenen, hochpolierten Stellen besonders effektvoll ausnimmt.

Die transparenten, bunten oder goldfarbigen Industrielacke werden in der Regel durch einen einmaligen Anstrich mit weichem Haarpinsel eventuell auch mit Watte aufgetragen. Bei Stücken von poröser Güte oder solchen mit reliefierter Oberfläche benutzt man mit Vorteil einen mäßig benetzten, nicht zu harten Borstenpinsel. Decklacke werden meist zweimal mit weichem Haarpinsel aufgetragen, wobei der erste Ueberzug kein vollständig deckender zu sein braucht. Bijouterieartikel, optische Apparate, Kronen für Beleuchtungszwecke, silberne Leuchter, Bronzefiguren, Kunstmassen, Gewebe, kurz jedes Material kann je nach Charakter und Verwendung durch einen zweckentsprechenden Ueberzug gegen äußere Einflüsse widerstandsfähig gemacht werden oder um auch Mode und Geschmack dem Auge gefälligere Aussehen erhalten.

Artikel mit flüchtiger Lacke auf Metallen.

Sie wird mit besonderem Erfolg auf Stücken hervorgerufen, die reliefiert sind, d. h. auf solchen, die Höhen und Tiefen besitzen auf denen durch den Lack ein bestimmter Kontrast bewirkt wird.

a) Auf Messing, Bronze. Rotguß, eine hervorragende Weise wird auf diesen Metallen eine edel angewaschene Antikwirkung dadurch erzielt, daß man mit einem sogen. „Wasserentsetzlack" (schwarz oder braun) in der Weise mit dem Pinsel überstreichen werden daß man allein die Tiefen benetzt werden. Nach kurzem Trocknen wird der Ueberschuß von Lack mit einem wasserfeuchten Lappen von den Höhen sanfter entfernt, das trockene Stück später zaponiert und eventuell auch durch „Tauchgoldverfahren" (s. oben) mit einem gewünschten Goldton versehen.

Vielfach wird auch folgendes Verfahren angewendet: In die Tiefen einer Bronze wird mit einem Borstenpinsel ein lufttrocknender bunter deckender Delmattlack eingerieben und der Lacküberschuß mit terpentinfeuchtem Lappen entfernt. Zum Schutze gegen atmosphärische Einflüsse wird das Stück später mit einem farblosen oder goldgefärbten transparenten Spirituslack nicht unbedingt überzogen. Beide Arten des Färbens sind bei der Fertigstellung moderner Beleuchtungskörper (Kronen, Lampe, Füßen, Ampeln usw.) seit Jahren im Gebrauch. Aber auch andere Industrieartikel für Luxus und Gebrauch, wie Nippes, Platten für Reichtische, Brieföffner aus Metall u. a. m., werden auf diese einfache Weise dekoriert.

Eine besondere vornehme Wirkung wird auf Kupfer, Zink, Legierungen durch die „Empire Oelimitationsfarbe" hervorgebracht. Letztere sind leicht trocknende Oellacke, die neben Erdfarben als typischen Bestandteil Bronzepulver enthalten. Die gewöhnlichen Nüancen gehaltreichen, tauchgefärbten Stücke werden völlig mit dem Lack überzogen und der Ueberschuß des letzteren nach kurzem Trocknen mit terpentinfeuchtem Lappen entfernt, von den Höhen entfernt. Besondere wirkungsvoll nimmt sich diese Art der Ausführung auf Bronzen aus, die im Lonzeenzustand gehalten sind, wie Rahmen, Medaillen, Schmuckdosen usw.

Es gehört nicht zu den Seltenheiten, selbst edlere Legierungen wie Bronze, Messing usw., behufs Hervorbringung von Antikwirkung zunächst mit einem Decklack (Feinmalerei) zu versehen, und dann die Tiefen mit einem anderfarbigen Oellack „einmenetzen"; jedoch soll diese Methode erst später unter einer ausführlicher beschrieben werden.

b) Auf Silber und Weißmetall. Auf Silber wird durch schwarzen Wasserentsetzlack in ganz analoger Weise eine Antikwirkung hervorgerufen, wie auf Messing etc. (vergl. a). Um einen besonderen Effekt zu erzielen, wird der Lack event. etwas Aluminiumbronze zugesetzt. Die Höhen werden später durch Zaponüberzug geschützt.

Durch einen mit weniger Mattierung und etwas Körperfarbe versehenen Zaponlack wird beim letzten Auftragen mit weichem Haarpinsel auf silbernen Reliefs, Pfeifen, Medaillen usw. eine ganz erzügliche Wir-

Digitized by Google

kung erzielt (Pariser Silberpatina[1]). Während die Höhen wie mattgeblasen aussehen, bekommen die Tiefen je nach der Art der verwendeten Erdfarbe einen blau- bis violettschwarzen oder auch bräunlichen, stumpfmatten Ton (Für Gelbmetall wird die entsprechende „Pariser Goldpatina" in analoger Weise und Zusammensetzung verwendet). — Aber nicht nur silberne und versilberte Stücke werden auf diese einfache Weise effektvoll dekoriert, sondern auch kunstvoll verzierter und gestanzter Weißblech, verzinnte Zinkgußstücke und ähnliches Material erhält auf die beschriebene Weise einen zahlreichen Antikalterhabitus. — Schwarzmatte Zaponlacke geben durch einen geringen Zusatz von Aluminiumpulver, das mit dem Lack bestens verrühren wird, auf weißem Metall eine gute viel angewandte Oxydwirkung (Tula-silber-Imitation).

e) Auf unedlen Metallen (Zinkguß, Hartblei etc.). Hier kommen vor allem Patinalacke in Betracht, die daher ihren Namen haben, weil die durch sie hervorgebrachten Effekte beim Beschauer den Eindruck hervorrufen sollen, daß es sich um wirkliche, echte Patinabildung handelt. Das hängt Kunstgewerbe bietet nach dieser Richtung vorzügliches, indem es mit Lacken auf künstlerisch gut ausgeführten Stücken von Zinkguß, Hartblei usw. in tadellose, dem Charakter des Gegenstandes angepaßte Effekte hervorbringt. So wird z. B. eine elektrisch vorgebeizte ornamentierte Vase aus Zinkguß mit einem tatmatten bronzebraunen Patinalack dickgel überspritzt, um später mit einem hellgrünen, schnell trocknenden Oelnitrolack in der Weise behandelt zu werden, daß namentlich die Tiefen benetzt sind. Ein Ueberschuß des letzteren wird mittelst weichem Lappen entfernt und das Stück solange etwas Lüster gewischt, mit einer weichen Bürste überwischt. Auch durch Verwendung von dunkel braunschwarzgrünem Patinalack in Verbindung mit blaustichighellgrünem Oelnitrolack werden auf Kuhfell-Plaketten, Dosen, Sahalan usw. sehr wirksame echtwirkende Effekte erzielt. Bedingung für das Festhalten des Ueberzuges auf Zinkguß ist die chemische Beizung dieser unedlen Metalle vor der Lackbehandlung. Die seit Jahren im Handel befindlichen sogen. „tunesischen Bronzen" sind künstlerisch sorgfältig ausgeführte, mit einem stumpfmatten kornfreien schwarzen Lack versehene, billige Gußstücke, die den guten Eindruck, den sie auf den Beschauer machen, nicht zuletzt der vornehmen Wirkung des Lacküberzuges verdanken.

Behandeln von Glas, Porzellan, Holz, Papier, Stoffen und anderen Materialien mit flüchtigen Lacken.

Zu Buntglasimitationen dienen zum Tauchen eingestellte transparente Spirituslacke, deren Farben bei Verwendung zu Glühlampenlacken besonders warm und lichtecht sein müssen. Die tatsächlichen werden in den betreffenden Lack eingetaucht und so aufgehängt, daß ein Ueberschuß bequem abtropfen kann. Es wird dadurch ein ganz gleichmäßiger, fest haftender, buntransparenter Ueberzug erhalten, der von bedeutender Dauerhaftigkeit ist. Dieses Verfahren eignet sich auch für Glasschaften oder sonstige plane Körper. In dieser Weise bontgefärbten Glas wird in großem Umfange zur Erzeugung aller möglichen bunten Lichteffekte benutzt für Schaufenster (Straßenbeleuchtung und auf Schiffen) und vor allem für die stets wechselnden Buntlichteffekte im Theater. Auch Glasperlen werden durch Tauchen in jeder bunten Nüance gefärbt. Durch Zusatz von Mattierungsmitteln zu Zaponlacken werden Tauchlösungen erhalten, die den Glühbirnen das Aussehen von sandstrahlmattierten oder mit Fräsens gätzten Glaskörpern geben. Die Ueberzüge sind gänzlich farblos, milchglasartig weiß oder auch bontmatt und geben einen vorzüglichen Effekt.

Industrielacke werden häufig zum Bemalen von Porzellan verwendet. Es kommen für diesen Zweck vor allem die sogen. bunten Emaillen in Betracht, die deckend oder auch transparent mit weichem Haarpinsel zunächst fett aufgetragen werden. Die bunten, ungeschliffenen Stellen haben sich von dem weißen Porzellangrunde vorzüglich ab. Auch Gold- oder Silbereffekte können auf diese Weise hervorgerufen werden. — Kunstgewerbliche Holzschnitzereien werden mittelst Pinsel oder durch Spritzen mit solchen Dekorationsfarben versehen, wodurch je nach Geschmack stark bontes oder auch antike Wirkungen erzielt werden können. In neuester Zeit werden durchlochte Holzperlen und auch weiße Hühner mit bunten lackigen Lackfarben versehen, wodurch sehr schöne Effekte erzielt werden. Die so vorbehandelten Materialien werden auf Fäden gereiht und sollen so den Eindruck von Perlen vortäuschen, auch werden sie rötlich- oder amethystfarbig an Turbanen, Flitterstoffen usw. geschickt angebracht, wo sie wie Mondsteine und Edelsteine wirken. Zur Dekoration von Tapeten, Geweben usw. kommt als Art des Lackaufdrucks fast ausschließlich die mittels Spritzmaschinen in Betracht, wobei zur Erzeugung scharfbegrenzter Figuren, Muster usw. Schablonen benutzt werden. Auf diese Weise werden Luxuspapiere, Tapeten, Hauptwände usw. durch bunte Industrielacke dauerhaft gefärbt. Besonders wirksam sind Bronzeeffekte (in Gold und Silber) auf buntem Samt.

Mit Kautschuk- und Harzlösungen versetzte Zaponlacke dienen zur Herstellung wasserdichter Gewebe und abwaschbarer Tapeten. Gestärkte und geplättete Wäsche wird mit Wasser und Seife abgewaschen, ohne daß ein Erweichen oder eine sonstige Veränderung der Stärke eintritt, wenn sie in Zaponlösungen getauscht wird („Ever-clean"-Wäsche).

Aus dieser andeutungsweisen Anführung der Verwendungsmöglichkeiten ist leicht zu entnehmen, welche bedeutende Rolle der flüchtige Industrielack heutzutage im modernen Kunstgewerbe spielt.

Neuere Ersatzstoffe und Präparate der Lackbranche.

Von Prof. Max Bottler in Würzburg.

Im Anschluß an die in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlungen über Kunstharze[1]) und Metallkunstharze[2]) (harzartige Verbindungen der Metalle) folgen nachstehend zunächst einige Mitteilungen über neuerdings eröffnete Methoden zur Herstellung von Harzprodukten, welche als Ersatzstoffe für natürliche Harze dienen sollen und später weitere Mitteilungen über neuere Präparate der Lackbranche. Bei der Erzeugung der neuen Kunstharze handelt es sich hauptsächlich um gasartige Verfahren. Die Bildung der harzartigen Körper erfolgt durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyd (Formaldehyd). Als Hilfsstoffe bei der Ausführung der Reaktion werden Säuren, Salze, Stärke, Stearin und Harz verwendet. H. Baekeland stellt auch neuerdings verschiedene un-

[1]) Kunststoffe H. 1, 2 und 4. 1911.
[2]) Kunststoffe H. 1, 13. 1911.

Digitized by Google

lösliche und geruchlose Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd nach patentierten Methoden her. Diese Präparate sollen als Antifriktionsmaterialien, plastische Massen und dgl. Verwendung finden; wir kommen aus diesem Grunde hier nicht weiter in Betracht. Ein Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus den Salzen niedrigsten Amins mit Harzsäuren oder hochmolekularen Fettsäuren und Formaldehyd, dann beschreibt daß man die harzsauren oder fettsauren Salze primärer aromatischer Amine oder ihrer Kondensationsprodukte mit Formaldehydlösung oder polymerem Formaldehyd erhitzt, heißt sich Ludwig Bereiter[1]) (Aachen) patentieren. Es werden weiße in Wasser unlösliche aber in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform lösliche Stoffe erzielt. Auch Knoll & Co.[2]) (Ludwigshafen a. Rh.) und L. Spiegel[3]) (Berlin) erhielten Patente für Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. Nach der Knoll'schen Methode werden schließlich harte und geruchlose harzähnliche in Alkohol und Aceton lösliche Produkte erzielt. Die Satzsondern'schen Präparate sind auch hell und in den meisten flüchtigen Lösungsmitteln löslich. René P. Duchemin[4]) hat gefunden, daß die bei der trockenen Destillation des Holzes direkt entstehenden Harze Kondensationsprodukte aus Phenol und Aldehyd sind. Neben Formaldehyd bildet sich bei der Destillation auch etwas Azetaldehyd. R. P. Duchemin gewinnt die Aldehydharze durch Verkohlung von Holz in geschlossenen Gefäßen. Die direkt entstandenen Harze sind löslich in Alkohol, ferner in Holzgeist, Benzol, Methylazetat und Azeton und zwar um so leichter, je niedriger die Destillationstemperatur war. Im höheren Erhitzen schmelzen diese Harze zu zähen, einige Tropfen Oel von Phenolcharakter ab, dann blähen sie sich auf und verwandeln sich in eine kuchenähnliche Masse. Einige neue Verfahren betreffen die Fabrikation von künstlichem Gummilack bezw. Schellackersatz. E. Nagel[5]) benützt zur Erzeugung von künstlichem Gummilack heißen Phenol, das mit Stärke und Salpetersäure zusammengekocht wird; die dabei entstehende Lösung ist mit Stearin, Harz, Formaldehyd und einer Mineralsäure zu behandeln. Die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.[6]) in Elberfeld stellen einen Schellackersatz bezw. harzartige Körper her, indem sie den Produkten, welche man durch Kochen von Phenolen mit Formaldehyd und Säuren (Salzsäure) erhält, Salze der hydroschwefligen Säure oder Alkalisalze der Formaldehydsulfoxylsäure (z. B. formaldehydsulfoxylsaures Natrium) beifügen und dadurch die Reaktion zum Stillstand bringen. Die daher gewonnenen, wasserklaren, fast farblosen Lösungen erstarren beim Erkalten zu weißen und zähnebrüchigen, plastischen in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslichen Massen, welche beim Erhitzen auf ca. 140° harzartige Produkte liefern. An Stelle von Phenol können auch Homologen, wie Kresole, an Stelle von Formaldehyd dessen Polymolekularen oder Formaldehyd abspaltende Substanzen verwendet werden. Ein neues Verfahren zur Herstellung von Schellackersatzmitteln von Louis Blumer[7]) (Zwickau) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise aus Phenolen und Formaldehyd erhältlichen alkalilöslichen harzartigen Kondensationsprodukte allein oder alkalisch mit Oxydationsmitteln, wie Permanganaten oder Peroxyden behandelt werden. Man erhält geruchlose, gegen Licht und Luft unempfindliche Produkte. Bei einem Verfahren von Hermann Knauer[8]) handelt es sich um Erzeugung eines hellen und hellbraunen Kondensationsprodukts aus Phenol und Formaldehyd durch Ammoniak als Kondensationsmittel und die Reaktion läßt man in Gegenwart von Schwefelwasserstoff und event. Schwefelkohlenstoff vor sich gehen. Das erhaltene Produkt wird einem Druck von 100 Atm. unterworfen und auf über 130° erhitzt. Bemerkenswert dürfte noch sein, daß auch ein Verfahren patentiert wurde, welches das „Härten" bezw. trockene „Erhärten" der Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden bezweckt. Von Hans Lehmann[9]) wird den Kondensationsprodukten von ihren vollständigen Erhärten nun die Erhärtung beschleunigende Substanz — eine Säure oder solche abspaltende organische oder anorganische Verbindung (z. B. Ester oder Ammoniumchlorid) — zugesetzt. Die neuen harzähnlichen Präparate sind in die dritte Gruppe[10]) der harzartigen Kunstprodukte, welche durch nun vorschlagene organische Verbindungen durch Kondensation gewonnen einen Körper, d. h. die synthetischen Kunstharze (dargestellt ohne Verwendung von Kolophonium oder natürlichen Harzen) umfaßt, einzureihen. Ferdinand Ephraim[11]) (Torreon, Mexiko) erwarb ein Patent für ein Verfahren zur Nutzbarmachung der Geoffroyaceen (Fouquieria splendens), welche in Nordamerika und an den Ufern des Rio Grande vorkommt. Es schneidet sich nun dem Wachs die Pflanze mit nahezu 100 Prozent aus. Man erzielt mittels des Verfahrens nahezu an Innen kirschähnlichen, schellackähnlichen Produkt, das ähnlich wie Schellack verwendet werden kann, und ein Oleoresin Extrakt, welches sich für sich allein, oder in Gemisch mit anderen zur Herstellung von Firnissen, gebräuchlichen Brennstoffen, als vorzüglicher Firnis benützen läßt.

In Handel kommen zugesandte amerikanischen Schellackersatzmittel[12]) von Letzterem heißen, wie dies auch schon von mir — bezüglich der Kunstschellacke — festgestellt wurde, durchweg eine bekannten Harzen und vegetabilischen Wachsen (Kolophonium, Elemi, Akaroidharz, event. Terpentin, Japanwachs) und einzelne Sorten enthalten auch natürlichen Schellack (Rubinschellack, Körnerlack). Die Harze werden — behufs Erzeugung des Schellackersatzmittels — geschmolzen und man soll auf 100 kg Schmelzmasse noch 1 bis 2 kg Styraxessenz zusetzen. Das geschmolzene Harzgemisch wird auf Bleche ausgegossen, wenn man Platten wünscht, oder auch in große Fässer oder Kübel. Hinsichtlich der Härtung von Harzen teilt F. Frank[13]) Verfahren mit, daß man aus Meerschaumerde gewonnenen gebrannten Kalk in die Form eines feinen weißen Pulvers gebracht, mit etwas erwärmtem Glycerin vermischt, dem geschmolzenen Harz langsam unter Umrühren einrührt soll. Später, wenn die Bildung des Kalziumoxyds (heiße Kalk) erfolgt ist, und die Masse mit Ordinärerhärten Trockenstoffen herzustellen. Das nach diesem Verfahren gehärtete Harz soll sich gegenüber Ammoniakdämpfen, welche bekanntlich zerstörend auf Harzlacke einwirken, als in erhöhtem Maße widerstandsfähig

[1]) D. R.-P. Nr. 232312 v. 14. VII. 1908; ref. d. Chem. Revue 1910, H. 8, p. 198.

[2]) D. R.-P. Nr. 219209 v. 22. VI. 1907 (17. II. 1910); d. Chem. Centralbl. 1910, I, p. 972, und D. R.-P. Nr. 220728 v. 3. II. 1908 (4. III. 1910), Zusatzpat. d. Chem. Centralbl. 1910, I, p. 1075.

[3]) D. R. P. Nr. 218570 v. 6. III. 1908 (2. III. 1910); d. Chem. Centralbl. 1910, I, p. 614.

[4]) Bull. Soc. Chim. de France [4] II, p. 613—[illegible]; Chem. Zentralblatt 1910, II, p. 604.

[5]) Franz. Pat. Nr. 416381.

[6]) D. R.-Pat. Nr. 230766 vom 5. III. 1910.

[7]) D. R.-P. Nr. 211690 v. 11. VI. 1908 (6. I. 1910); d. Chem. Centralbl. 1910, I, p. 588.

[8]) Franz. Pat. Nr. 426686 v. Hein. Kunisch.

[9]) Amerikanisches Patent Nr. 965823 v. Hans Lehmann in Ludwigshafen a. Rh.

[10]) Kunststoffe H. 1, S. 1911.

[11]) D. R.-P. Nr. 216792 v. 26. VIII. 1908; ref. d. Chem. Rev. 1910, H. 3, p. 66.

[12]) N. Erf. u. Erf. d. Seifenztg. 1909, Nr. 16, p. 636.

[13]) Farben-Ztg. 1910, Nr. 5, p. 210.

Digitized by Google

lähig erwiesen. — W. Flott (Kiel)[1]) bemerkt bezüglich der Herstellung von geschmolzenen Resinaten (Hartharzen), daß man kleine Mengen Kalk und Trockenstoffe (nicht mehr wie 1 bis 2 kg) unbedenklich auf einmal zugeben kann, während die Harzmenge eben ganz flüssig geworden ist. Nach dem Zusatz soll schnell und zwar sehr wenig, nach ungefähr 5 Minuten etwas mehr gerührt werden. Handelt es sich um die Zugabe größerer Mengen Kalk an großen Harzmengen (ca. 30 bis 40 kg), so soll man gleich nachdem die ganze Harzmenge geschmolzen ist, die Trockenstoffe (Braunstein etc.) beifügen. Dann nach etwa fünf Minuten wird erst ein Drittel der Kalkmenge eingesetzt. Nach einer gleichen Zeit fügt man die Bleiglätte, etwa Rehm bei und dann in zwei weiteren Partien die restliche Kalkmenge. Die Lösung der Trockenstoffe findet in reinem Harz leichter wie in Harzkalk statt. Bleiglätte darf man wegen ihrer Schwere erst dann zusetzen, wenn vorher etwas Kalk beigefügt wurde, es wird hierdurch die Massen zähflüssiger und ein Absetzen der Glätte kann nicht so leicht erfolgen. Die Lösung wird dann besser und vollständiger vor sich gehen, als wenn man die Trockenstoffe erst nach Zusatz der ganzen Kalkmasse zusetzen würde. Es ist noch zu beachten, daß, wenn die Harzsäuren bereits an Kalk gebunden sind, sie die Trockenstoffe sicher mehr oder doch nur ungenügend aufnehmen können. — Nach einer anderen Mitteilung[1]) sind die Blei- und Mangansalze in langsam leichtem in Kalkharz (Harzkalk) als in reinem Harz löslich, bezw. werden sie leichter von jenem als von diesem in Lösung gebracht. Es sollen nur diesem Grunde die meisten Resinate, welche als Trockenstoffe und nicht als Hartharze dienen, mehr oder weniger Kalk enthalten, obwohl das Kalkium keine besonders gute Trockenkraft besitzt. Gegenwärtig wird vielfach über „Ambroid" gesprochen. Man versteht unter „Ambroid" ein Produkt, welches durch Vereinigung (Pressen) von minderwertigen und schwer zu verarbeitenden Bernsteinstückchen (Bernsteinabfällen) nach verschiedenen Verfahren gewonnen wird. Da man Ambroid durch Zusammenpressen natürlichen Bernsteins unter hohem hydraulischem Druck und gleichzeitiger Erwärmung erzeugt, so führt das Fabrikat nach den Namen „Preßbernstein". Die chemische Zusammensetzung nach unterscheidet sich nicht von Ambroid, welches als Ersatzmittel für Bernstein im Handel vorkommt, nicht von natürlichem Bernstein hergestellt ist, die einen ähnlichen Namen führende Produkte „Ambrol" (Ambrolgummi)[1] ein auf chemischem Wege (durch Verestern) hergestelltes Copal bezw. bernsteinähnliches Material, welches dazu bestimmt ist, geschmolzenes Bernstein und geschmolzenen Copal (Manila- und Kauricopal) zu ersetzen.

Zur Zeit werden bedeutende Mengen des japanischen Lackes nach Deutschland und England exportiert. Man bringt den japanischen Rohlack, d. i. den meist dickflüssigen Harzsaft, den in Indien, China und Japan wildwachsenden, jedoch in beiden letzteren Ländern auch kultivierten Anstrichbaum (Rhus vernicifera DC., japan. Kurushi) in Kübeln (17 kg enthaltend) in den Handel.[1]) Mittels einer eigenen Reinigungsverfahrens wird aus dem Rohlack auch gereinigter Lack (hashi-mi) hergestellt, welcher ebenfalls im Handel erhältlich ist. Man verwendet bei uns und in England den echten japanischen und chinesischen Lack, sowie den ihm ähnlichen, auch aus Japan und China stammenden und von der Rhus-Compagnie (Frankfurt a. M.) in den Handel gebrachten Lack zur Fabrikation von Lackarbeiten. Da letztere wegen ihres schönen Glanzes, ihrer großen Härte und ihrer Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen sowie gegen Lösungsmittel aus Chemikalien (Alkohol, Säuren, Alkalien usw.), die mittels anderer Lacke hergestellten Arbeiten übertreffen, so ist die Industrie in neuerer Zeit mehrere Jahre bestrebt, Lackprodukte zu erzeugen, welche den japanischen bezw. chinesischen Lack ersetzen sollen. Es werden gegenwärtig Präparate (aus Kopal, Bernstein, künstlichem Hartharz, Harzölresinat und kautschukartigem Gummi, sowie aus Holzöl, Leinöl und Trockenmitteln bestehend) hergestellt, welche den Namen „Lackextrakte" führen. Sie kommen auch unter dieser Bezeichnung, oft in vielen Fällen mit besonderen Vor- und Beinamen versehen, wie z. B. Namata-Lack Extrakt,[1]) „Duro", „Perfect", „Universal" usw. in den Handel. Hierher gehören auch die Präparate, welche als „Rhusol", „Ripolin", „Kinolin" und dgl. im Handel erhältlich sind. Die Lackextrakte sind entweder dickflüssige, mehr oder minder zähe oder auch feingarnige Massen von hellgelbe bis bräunlichen Färbung. Gewöhnlich müssen diese Lackextrakte in der Wärme zu Lacken verarbeitet, daß sie durch längeres Erwärmen verflüssigt, mit Terpentinöl oder Terpentinölersatz bis zum Lackkonsistenz verdünnt und dann einige Zeit der Lagerung überlassen werden. Jetzt müssen die Präparate (z. B. Rhusol[1]) Lackextrakte[1]) in Tagform und dgl.) — behufs Herstellung von Lackfarben — nur mehr erwärmt und mit Terpentinöl verdünnt bezw. bei von gewöhnlichen Kenntnissen verdünnt werden. Die mittels der Lackextrakte erzeugten Lacke sind als Außen- und Innenlacke zu den verschiedensten Zwecken verwendbar. Man kann die erhaltenen Lacke auch als Transparentlacke und mit Farben angerieben benützen. Zu letzterem Behufe werden die Lackmischungen mit Kreide und Mischmaschine mit Farben zu Pasten gemischt, diese dann auf Mühlen angerieben und weiter mit Lack gemischt; man erhält so weiße (mit Zinkweiß) oder bunte Emaille-Lackfarben. Um eine bessere Trockenkraft zu erzielen, wird den Lacken meist Sikkativ (siehe später) zugesetzt. Bei manchen Lacken ist ein Zusatz von Trockenstoff nicht mehr erforderlich. Der allgemeinen Einführung der neuen japanischen Rhuslacke steht im Wege die hohe Preis und dann auch die Faktor, daß die Lackhändler gezwungen werden müssen, hindernd im Wege. Die mittels der neuen seit mehreren Jahren im Handel vorkommenden Rhusole (abgeleitet von Rhus vernicifera) hergestellten Lacke sind dem bestimmt, an Stelle der echten japanischen Rhuslacke verwendet zu werden.

Neuerdings hat Gustav Roth, Chem. Fabrik in Wandsbek-Hamburg, zwei Lackprodukte unter dem Namen „Tempanol" und „Tempanol-Emaillewaß" in den Handel gebracht. Da diese Präparate dazu dienen sollen, die echten japanischen Rhuslacke zu ersetzen, so werden sie einer eingehenden Prüfung unterzogen. „Tempanol" ist eine neue durch besonderes Verfahren (Tempanieren) hergestellte Verbindung unter Zuhilfenahme von Rohstoffen, welche man in der Oellackindustrie sonst nicht benötigt. Bei Anfertigung der Versuche wurde zunächst Tempanol-Lack zum Anstrich von verschiedenen Kühlpulz verwendet, wobei sich ergab, daß der Anstrich in 24 Stunden hart trocken wurde und sich auch später in seiner Härte nicht veränderte, der Anstrich stand sehr schön im Glanze. Es lassen beliebig viele Schichten übereinander gestrichen werden, doch ver-

[1]) Chem.-Revue H. 1. 1911. D. Farben-Ztg. 16, 6, Nr. 2, p. 111.
[1]) Chem.-Revue H. 11. 1911. D. Farben-Ztg. 1910, Nr. 4, p. 170.
[1]) F. Schmal, Feuerbach bei Stuttgart.
[1]) Bullinger, Harze und Harzindustrie, Hannover 1910 etc.

[1]) Gustav Roth, Chem. Fabrik, Wandsbek-Hamburg.
[1]) Tristan Hauff, Chem. Fabrik, Mainz.
[1]) Gustav Roth, Chem. Fabrik, Wandsbek-Hamburg.

Google

leicht schon ein unmittelbarer Lackanstrich dem behandelten Gegenstand genügenden Schutz. Es werden Metall und Glas mit Tempera-Lack eingestrichen, wobei man fand, daß der Lack an der Luft bei einer Temperatur von ca. 15—20° C. rasch trocknet und einen Ueberzug liefert, der sich durch großen Härte und Elastizität, sowie vorzügliches Glänzen auszeichnet. Um mittels Tempera-Lack hergestellten Lacküberzüge auf den vorhandenen Materialien gewinnen noch widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse, Alkohol, verdünnte Säuren, Salzwasser und heiße Sodalösungen. Die mit „Tempera-Emaille" weiß (Gustav Roth, Wendebek, Hamburg) hergestellten Anstriche wurden in 24 Stunden hart trocken, dabei zeigten sie sich in keiner Weise spröde, sondern sie waren elastisch. Tempera-Emaille besitzt sehr gute Deckkraft, denn man genügt ein zweimaliger Anstrich das Material (Holz, Stein, Metall, Glas), die angestrichenen Gegenstände präsentieren sich mit hervorragend schönem Glanze. Gegen alkalische Einwirkung (Sodalösung bis zu 30%, Ammoniak 15%ig), selbst beim Erhitzen, erweisen sich die Anstriche widerstandsfähig, sie waren unempfindlich gegen verdünnte Säuren (Akkumulatorensäure von spez. Gew. 1,2) und auch widerstandsfähig gegen Spiritus. Tempera-Emaille ist mineralölbeständig, denn man hat sogar Mineralöl, das auf 140° erhitzt war, gut widerstanden. Sehr geeignet ist das Präparat ein Rostschutzmittel. Tempera-Emaille kann auf trockenem Kalk und Zementputz mit Erfolg verarbeitet werden. Es ist bekannt, daß Emaille-Lackanstriche leicht nachgelben, es konnte aber selbst nach mehreren Wochen ein Nachgelben (auch bei Innenanstrich) nicht nachgewiesen werden. Bei Verglasungen werden auch Gegenstände welche mit reinem China-Japan-(Rhus) Lackierung versehen waren, mit den ohne erwähnten Chemikalien behandelt, wobei sich ergab, daß die mittels der „Tempera-Präparate" erzielte Lackierung — in bezug auf chemische Einwirkung — der mit echtem japanischem Rhuslack nitzengten ebenbürtig war.

„Tempera-Lack" und „Lackirbase" sind so präpariert, daß sie in jedem Klima bei gewöhnlicher Temperatur verarbeitet werden können, was bei dem Japan (Rhus) Lacken (siehe oben) nicht der Fall ist. Gegenwärtig herrscht in der deutschen Industrie der Bestrebung vor, nur vollständig neutrale, weder Setz- noch Ausscheidungen hervorrufende, gut trocknende und keinerlei Farben verdeckende Sikkative zu erzeugen. Im Nachtrage zu meinem Artikel über „Metallresinate" dürften noch die sogenannten Sikkativ-Extrakte, welche auch an den genannten Präparaten zählen, Erwähnung verdienen. Im Handel kommen zur Zeit trockenen Sikkativextrakte vor, welche man behufs Verwendung im Verhältnis 1:4 oder 1:3 in Terpentinöl oder Benzol (gewöhnlich mit Erwärmen) auflösen muß und weiter auch ohne halbflüssige, die dadurch im noch verdünnt werden müssen. Zu den ersteren gehört unter anderen z. B. „Heinz-Sikkativ-Extrakt", zu den letzteren „Sikkativ halbflüssig". Von diesen Sikkativen genügt ein Zusatz von 3 bis 5%, um ein Trocknen mehrer Lackschichten in einigen Stunden zu bewirken. Alle trockenen Sikkativ-Extrakte verwendet man nach genauer Estimation welche Trockenstoff enthalten, sie gelten hierbei auch die sogenannten Terebine-Extrakte oder kurzweg Terebine (hell und dunkel).

Bezüglich der Fabrikation der Sikkativextrakte (flüssige Sikkative) ist mitzuteilen, daß man z. B. Manganseife (hanzsaures Mangan) mit Beretung von Heinz-Sikkativ-Extrakt oder Mangenlinoleat (leinölsaures Mangan) zur Herstellung von Oel-Sikkativ-Extrakt verwendet. So wird z. B. flüssiger Sikkativ-Extrakt erhalten, indem man Manganseife (10 Teile) in einem emaillierten Eisenkessel schmilzt, dann Terpentinöl (12 Teile) zusetzt und kehrt 3½ dieses Sikkatives machen Leinöl in 12 Stunden hart trocknend. Ein flüssiges Sikkativ erhält man mittels Mangenlinoleates indem man Leinöl (1 Teil) in der Wärme in 2 Teilen Terpentinöl oder Terpentinölersatz auflöst, ein Schmelzen des Linoleinsäure Mangans ist nicht nötig, sondern man erhitzt das Gemisch zusammen mit dem Terpentinöl. Bemerkenswert dürfte noch sein, daß die Trockenkraft des leinölsauren Mangans erheblich geringer ist als die des herzsauren Mangans.

In dem Abhandlung über „Metallresinate" (Kunststoffe, II. Jg. p. 225) wurde erwähnt, daß sich in neuerer Zeit in der Technik die Verbindungen des Tonerde (Aluminiumoxyd) mit den Kopalharzsäuren eingebürgert hätten, da sie zur Herstellung von Hartmattlacken Verwendung finden. Neuerdings ist im Handel ein „Tonerdepräparat"[1]) erhältlich, welches man zum Mattieren von Lacken benützen kann. Je nachdem ein Hell- oder Gummattlack hergestellt werden soll, verwendet man 4—10% des Präparates und verreibt es kalt mit einer dem dünnlachen Menge des Lackes, verdünnten Lackes, bis eine gleichmäßige Verteilung eingetreten ist. Dann wird die Masse sorgfältig mit der Hauptmasse des Lackes vermischt und noch soviel Terpentinöl oder Terpentinölersatz zugefügt, als der angewandten Menge Mattierungspräparat entspricht.

[1]) Dr. F. Nähnini, Fabrik chem. Prod., Leipzig-Reudnitz.

Die Herstellung des Siegellackes.

Bearbeitet von Dr. M. Schall.

Das Siegellack ist ein Harzgemisch, dem zur Behebung seiner Sprödigkeit und zur Erhöhung der Schmelzens Terpentin und evtl. auch wohlriechende ätherische Oele und Balsame eingesetzt werden, indifferente Füllstoffe, die der Harzen einverleibt werden dienen zur Färbung. Eine Bedingung für einen guten Siegellack ist, daß er beim Schmelzen [illegible] vollständig zu erwärmen und daß er beim Binden ohne Kochentwicklung schmilzt, ohne dabei dünnflüssig zu werden und zu tropfen.

Von Harzen und es hauptsächlich gut geeignet sind Schellack und Terpentin und für feinere Sorten auch noch Benzoe, Sandarak, Mastix, Elemi, Kolophonium, die bei der Herstellung Verwendung finden. Aetherische Oele, Perubalsam und auch Benzoe dienen als Parfüm um beim Brennen den unangenehmen Geruch zu beseitigen. Als Farbzusätze benutzt man für Rot Zinnober, Mennige, Eisenrot (Colcothar), Krapplack, für Gelb vorzugsweise das Chromgelb und für Dekor grünes Siegellack nicht nur durch Zusatz von grünem Ultramarin zu der Harzmischung. Für die Blaufärbung benutzt man Ultramarin und Berliner Blau. Zur Weißfärbung dient Zinkweiß, Magnesiumkarbonat, Bariumsulfat (Permanentweiß) und Wismutweiß (basisches Wismutnitrat). Zur Herstellung [illegible] Siegellacke verwendet man Leinpenkreuzöl [illegible]. Auch Bimsstein findet bei Luxussiegellacken Verwendung.

Digitized by Google

Es existieren eine Anzahl von Rezepten für die Herstellung der verschiedenen Siegellacke. Im folgenden soll ein Ueberblick über eine Reihe dieser, insbesondere aber über sämtliche in der Patentliteratur beschriebenen Methoden gegeben werden.

Nach R. Wagner werden zur Herstellung eines feinen roten Siegellackes 550 Teile Schellack, 740 Terpentin, 300 Kreide oder Magnesia, 200 Gips oder Zinkweiß und 130 Zinnober zusammengeschmolzen; für einen sehr feinen roten Siegellack kommt man 700 Teile Schellack, 410 Terpentin, 320 Permanentweiß, 450 Zinnober und 40 Terpentinöl. Bei der Darstellung gewöhnlicher roter Siegellacke verschmilzt man 620 Teile Schellack, 520 Terpentin, 320 Fichtenharz, 300 Permanentweiß, 200 Zinnober.

Packlack bereitet man aus 2000 Teilen Kolophonium, 1000 Fichtenharz, 500 Terpentin, 750 Kreide und 30 Terpentinöl, zur Rotfärbung setzt man Mennige oder Colcothar und zur Hinzufärbung Umbra hinzu.

Gelben Siegellack stellt man aus Schellack, Terpentin, Fichtenharz und Magnesia her, dann zur Färbung bei feinen Siegellacken Chromgelb, bei gewöhnlichen Siegellacken Mineralgelb zugesetzt und aus denselben Materialien bereitet man den gelben Siegellack, indem lediglich an Stelle des Chromgelb ein Gemisch desselben mit Berlinerblau bezw. an Stelle des Mineralgelb ein Gemisch desselben mit Berlinerblau verwendet wird, gegebenenfalls wählt man zumeist bei feinen Siegellacken grünen Ultramarin als Farbmaterial.

Schwarzer Siegellack erhält man nach R. Wagner durch Zusammenschmelzen von 450 Teilen Schellack, 520 Terpentin, 460 Fichtenharz, 280 Kreide, 80 Kienruß oder feinere Sorten, 680 Teilen Schellack, 360 Terpentin, 130 Fichtenharz, 150 Kreide, 120 Beinschwarz, 300 Pechkohle.

Albert Karg in Marienthal, Bez. Zwickau, schlägt als Ersatz für die bei der Herstellung schwarzer Siegellacke benutzten inneren Stoffe, wie Schellack, Harz, Terpentin, Rubenschwarz etc. in der Patentschrift 122387 Kl. 22 h Steinkohlenpech, Teerpech und Graphit und Holzzement (Mischung von dickflüssigem Steinkohlenteer, Schwefel und Kreide) vor. Zu dem Zwecke wird zerkleinertes Teerpech Graphit durch Erhitzen verflüssigtem Steinkohlenpech aufgelöst und der geschmolzenen Masse der in einem besonderen Gefäße verflüssigte Holzzement unter beständigem Umrühren angesetzt. Zur Besserung des lässigen Teergeruches beim Verbrennen der Masse wird eine geringe Menge Nitrobenzol beigemischt.

Um Siegelringen zu erzeugen, die wenig brechen noch abspringen, erzeugen H. Bergmeister und Dr. Ferd. Schaum in Graz, Steiermark gemäß D. R. P. 210065 Kl. 22 (vgl. auch österreichische Patentschrift 38810 und französische Patentschrift 391121) einen nach der Verwendung dennoch elastisch und biegsam bleibenden Siegellack, indem sie 100 Teile Kolophonium mit 12,5 Teilen Schellack und 25 Teilen der im Handel erhältlichen Lösung von Kautschuk in Benzin in einem Wasserbade bei einer Temperatur von 100° C gründlich durchkneten, worauf dann in üblicher Weise der Farbenzusatz, die Formgebung und die Fertigstellung erfolgt.

George McKay in Smyrna, Delaware, V. St. A., stellt nach der amerikanischen Patentschrift 643251 eine Siegelmasse her, indem er in dickflüssigen Schwefel allmählich und unter Umrühren Ziegelmehl einträgt, wodurch die Masse fester wird, die Masse wird durch Temperaturerniedrigung wieder dünnflüssig gemacht und unter Rühren Sand eingesetzt, nach abermaligem Verflüssigen der verdickten Masse wird zuvor schmelzflüssig gemachtes Zinn, Blei oder Wismut und schließlich Borax zugesetzt.

Um einen dem jeweiligen Bedürfnis entsprechenden Siegellack herzustellen, schlägt Philipp Steer Watkins und Percival John Nunn in London, E. C. in der britischen Patentschrift 15180 v. J. 1897 vor, die zur Siegellackfabrikation nötigen festen Stoffe zu zerkleinern und zu einem Pulver zu zerreiben und die pulverisierten Stoffe je nach dem Verwendungszweck zu mischen und in dieser Form zum Siegeln zu benutzen, beispielsweise mischt man 4 Teile feinpulverigen gewöhnlichen Harz und einen Teil pulverisierten Schellack, setzt 4 Teile Borax und 2 Teile Venezianisches Rot hinzu und mischt das Ganze vorzüglich miteinander, dann Pulvergemisch ist dann zum unmittelbaren Siegelgebrauch fertig.

Joseph Hinson Bence in Peckham Rye, London, will gemäß britischer Patentschrift 12335 v. J. 1895 verhindern, daß man vor dem Siegeln einen Abdruck nehmen muß, um diesen nach Zerstörung des Siegels durch Abbrennen zur Herstellung eines Duplikates zu benützen. Zu dem Zwecke verwendet man zwei Substanzen, die jede für sich den Siegellack nicht angreifen, beim Vermischen aber eine Markierung infolge entweder farbiger Verbindung hervorrufen, setzt man eine der eben z. B. Kupfersulfat oder Eisensulfat der Siegellackmasse bei der Bereitung oder während des Siegelns zu und bestreicht nachher die Oberfläche des Siegels mit einer Ammoniak- bezw. Ferrocyankaliösung, so zeigt das Niederschlagen einer Blaufärbung an, daß das versuchte aufgedrückte Siegel entfernt worden ist.

Die gewöhnlichen Harze sind in Alkohol löslich, daher sind daraus bereitete Siegellacke zum Verschluß von alkoholische Flüssigkeiten enthaltenden Flaschen nicht verwendbar. Dr. G. Gottwald und Dr. S. Gabriel in Breslau schlagen daher in D. R. P. 46172 Kl. 22 zur Herstellung einer gegen Alkohol und dgl. indifferenten Siegellacken vor, in eine geschmolzenen Gemenge von 5 Teilen Bienenwachs, 1 Teil Carnaubawachs und 1 Teil Paraffin ein Gemenge von 5 Teilen Mennige und 2 Teilen Schlemmkreide allmählich einzutragen. Unter stetigem Umrühren wird die Hitze langsam gesteigert, bis die Masse anfängt, dickflüssig zu werden und dem Entweichen der Inhalt sich entwickelnden Gasblasen einen gewissen Widerstand entgegenzusetzen. Die schokoladenbraune Schmelze wird bei Entfernung noch zurückgehaltener Gasblasen auf Porzellanplatten eingegossen, nach dem Erstarren eingeschmolzen und in Formen gegossen.

Gleichfalls in alkoholischen Flüssigkeiten unlöslichen Siegellacken will Karl Prunn in Lodz (Rußland) nach den Angaben der Patentschrift 114530 Kl. 22 h (vgl. auch österreichische Patentschrift 4921) herstellen. Er verwendet an dem Zweck an Stelle der Harze die im Alkohol und Wasser unlöslichen harzartigen Salze der Erdalkalien, Schwermetalle, besonders empfiehlt er die Benutzung des abbindenden Kalkes, setzt man z. B. trockenen Kalkhydratpulver (3—4 g) dem geschmolzenen Kolophonium (23—32 g) hinzu, so entsteht unter Aufschäumen und Entweichen von Wasser die Bildung von ablöschbarem Kalk ein. Um diesem die erforderliche Konsistenz zu geben, setzt man demselben im geschmolzenen Zustand (bei etwa 160° C) etwas Salatöl, das aus den alkoholunlöslichen Kohlenwasserstoffen des Erdöls, zu. Unter Umrühren werden dann noch die üblichen Füll- und Farbstoffe (Kreide, Magnesit, Zinkweiß, Ocker, alkoholunlösliche Farbstoffe etc.) angegeben, bei event. Herabsetzung des Schmelzpunktes der Masse setzt man etwas Ölsäure oder Stearinsäure zu (vgl. auch die demselben Ge

Google

gegenstand betreffende britische Patentschrift 12 (7b v. J. 1899 und amerikanische Patentschrift 666 046 von Waldemar Eltzam in Simferopol, Rußland).

Einen gegen Frucht- und Pflanzensäuren, sowie gegen Salzwasser widerstandsfähigen Siegellack gewinnt Henry Alb. Hughes in Philadelphia, Pennsylvanien, V. St. A. nach der amerikanischen Patentschrift 664 752, indem er in geschmolzenes Handelsparaffin bei 50—60° C Dammar- oder Kopalharz einträgt und darauf die Temperatur auf 150° C steigert, bis der Harz geschmolzen ist. Sobald das Gemisch völlig flüssig geworden ist, gibt man Öl oder Fett (immerhin auch pflanzlicher Herkunft) z. B. Schmalzöl, an. Die Masse ist dann gebrauchsfertig, gegebenenfalls kann man auch das Öl oder Fett vor dem Harzzusatz mit dem Paraffin vermischen.

Um durchsichtigen Siegellack zu erhalten, muß man sorgfältig geblichenen Schellack mit sehr dickflüssigem, hellfarbigem Terpentin und einer annähernden Menge Mastix versetzen; diesen Grundmassen werden Kreide, Zinkweiß oder Permanentweiß zugesetzt. Durch Zusatz von fein geriebenem (unechtem) Blattgold oder Blattsilber erhält man Gold- bzw. Silbersiegellack.

Schließlich sei noch eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Stange-Siegellack erwähnt, bei denen die Siegellackmasse einen besonders präparierten Docht umgibt, so daß ein besonderer Licht oder Feuer zum Abbrennen des Lackes nicht erforderlich wird.

So bettet man nach britischer Patentschrift 9305 v. J. 1893 (Selby, Jackson in Kalkutta, Britisch-Indien) in eine aus indischem Schellack, Holz-Brennwachs, Terpentinöl und Farbstoffen bestehende Masse einen oder mehrere Dochte ein, die zuvor in eine verdünnte Lösung von Schwefelsäure getaucht, getrocknet und mit Bienenwachs o. dgl. getränkt sind.

Nicht direkt imprägnierte, gedrehte Dochte, sondern lose gedrehte Dochte, die von der Siegellackmasse durchtränkt werden, wendet man zu demselben Zwecke nach britischer Patentschrift 13027 v. J. 1893 von Georg Krebel in Bregenz, Oesterreich, an; z. B. werden 6 kg gereinigtes weißes Venetianisches Terpentin mit 5 kg Schellack, der von Fettsäuren befreit ist und mit 50 g Kampferöl zu dem 10—20 g einer gütlichen alkoholischen Farblösung zugesetzt und, verschmolzen. Die schmelzflüssige Masse läßt man am Ende dann lose gewebten Baumwollfäden hindurchfließen, der Docht herausfließen.

Einen mit Paraffin imprägnierten oder umkleideten Docht aus Faserstoffen bringt man durch britischen Patentschrift 15 609 v. J. 1896 (Jacob William Steiger in Whitwatu, Kansas, V. St. A.) in die schmelzflüssige Siegellackmasse ein.

Auf wesentlich gleicher Grundlage beruht das in der britischen Patentschrift 3122 v. J. 1908 von Benjamin Adrianus in Brooklyn, New-York, V. St. A., beschriebene Verfahren zur Herstellung einer mit Docht versehenen Siegellackstange.

Gleichfalls eine Baumwolldocht zur Unterhaltung des Flammenbrennens und des Abbrennens erdacht Mrs. Ann Howells in Blackpool, Lancashire, in Form der Siegellackmasse zu und imprägniert diesen Docht mit Talg (vgl. britische Patentschrift 4664 v. J. 1908). Die Herstellung der Siegellackmasse und das Einbringen des imprägnierten Dochtes in diese Masse geschieht in ähnlicher Weise.

Referate.

C. Schwalbe: Über mercerisierte Zellulose. (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1911, S. 2141.)

Verfasser wendet sich gegen die Angaben von Millim, welcher in den Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 1910, S. 3431 behauptet, zuerst den Beweis erbracht zu haben, daß mercerisierte Zellulose nicht mehr Wasser enthält als nicht mercerisierte. Außer Sudwalden haben Ost und Westhoff festgestellt, daß mercerisierte Zellulose dieselbe Zusammensetzung hat wie gewöhnliche Zellulose. F.

C. F. Cross: Über mercerisierte Zellulose. (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1911, S. 1953.)

Verfasser wendet sich gegen die Veröffentlichung von Millim in den Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 1910, S. 3430, welcher behauptet, daß die Mercerisierung der Zellulose ohne Veränderung im Gewicht des Materials zur Folge hat und von dieser Hydratation begleitet sein kann. Nach den Untersuchungen von Cross und Bevan erfährt die Zellulose bei der Mercerisation eine Zunahme ihres Gewichts. In Gegensatz zu Ost und Westhoff welche fanden, daß beim Erhitzen auf 125° C. noch die mercerisierte Zellulose die empirische Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ aufweist, behauptet Cross, daß die Hydrate der Zellulose, die zwischen 0° und 50° C. existenzfähig sind, ebenfalls gut charakterisierte Verbindungen darstellen. P.

O. Millim: Zur Mercerisation der Zellulose. (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1911, S. 29.)

Verfasser hat zu neuen Versuchen durch Kochsalz und einprozentiger Natronlauge gereinigten Baumwollgewebe verwendet. Dadurch wird der Einwand von Cross, daß bei der Mercerisation durch natronlöslichen β-Zellulose Verluste entstehen, hinfällig. Verfasser hat auch nach der Mercerisation die in der Lauge und in dem Waschwasser enthaltenen mitgelösten Faserstoffe bestimmt und gefunden, daß die Mercerisation des Baumwollgewebes nicht nur ohne Gewichtsmehrung vor sich geht, sondern daß auch keine merkbare Zersetzung der Zellulose stattfindet. P.

Schnwellin: Über Kotonisieren und Veredeln der Flachsfasern. (Chem. Ztg. 1911, S. 268.)

Das Kotonisieren, das dem das Zerteilen der einzelnen baumwollähnlichen Fasern erfolgt, nach dem patentierten Verfahren des Verfassers. Der zum Schälen bereits Flachsbrei wird einem Kochprozeß mit Natronlauge unter Zusatz von Naphthaprodukten unterworfen und dann auf mit Alkohol behandelt. Letzteren löst die Faktinstoffe. Das Material wird, wenn nötig, nach einem Bleichprozeß unterworfen. P.

H. Ost, F. Westhoff und E. Gannow: Zellstoffviskose und Stärkeviskose. (Liebig's Annalen 1911, S. 349.)

Zur Herstellung von Zellstoffviskosen sind auf 1 Mol. Zellulose $C_6H_{10}O_5$ wenigstens 2 Mol. Ätznatron und 1 Mol. Schwefelkohlenstoff erforderlich. Die Lösung enthält ein Xanthogenat $CS<^{SNa}_{OZ}$ mit dem Zelluloserest Z, bzw. dessen Alkaliverbindung $NaS—CS—OZ—ONa$. Beim Stehen unterliegt die Viskose einem Reifungsprozeß, die wird dünner, der einfache C_6-Zellulosekern geht in den C_{12}-und zuletzt in den C_{24}-Rest über, bis schließlich eine Ausscheidung von Zellulose erfolgt. Verfasser haben zur Erläuterung dieses Reifungsprozesses die Stärkeviskosen herangezogen. 10 g Kartoffelstärke werden in einer Stöpselflasche mit 20—25 ccm Schwefelkohlenstoff geschüttelt und nach Umschwenken 2 Mol. Ätznatron als 10- bis 20%ige Lauge hinzugegeben. Nach einigen Stunden entfärbt sich gelber, Jodes ähnelndes Xanthogenat, welches beim Durchmischen mit kaltem Wasser sich zu einer zähen Flüssigkeit auflöst. Beim Stehen wird die Stärkeviskose dünner, schließlich nach Monaten tritt eine Koagulation ein. Wird die viskose Lösung in dünnem Strahl unter Umrühren in viel kaltem Alkohol eingetropft, so scheiden sich das Xanthogenat aus.

Durch das wiederholte Lösen und Ausfällen erleidet das Xanthogenat und jüngst Stärke eine hydrolytische Zersetzung, so daß eine feste Substanz von deutlicher Zusammensetzung nicht herstellbar ist.

Beim Reifen weicht die Stärkeviskose wesentlich von der Zellstoffviskose ab. Während letztere nach 4—6 Tagen bei Zimmertemperatur hinzufliert, wird die Stärkeviskose immer dünnflüssiger und dauert nach 4—6 Monaten nicht. Es finden nämlich drei Vorgänge statt, wie beim wiederholten Lösen und Ausfällen jungen Viskose, doch geht die Hydrolyse weiter. Die hydrolytische Zersetzung ist nicht die Ursache der Abnahme der Viskosität beim Reifen. Das Dünnerwerden der Viskose ist eine Folge der Einwirkung des Ätznatrons auf die Stärke, es wird angenommen, daß durch die Wirkung des Ätznatrons das große Stärkemolekül $C_6H_{10}O_5$ eine Veränderung erlitten hat, welche durch die üblichen Reaktionen nicht nachweisbar ist.

Zur Herstellung von Zellulosehydrat haben Verfasser die Verbandwatte mit 1%iger Natronlauge getränkt, nach einigen Stunden auf 20 bis 21 g Gewicht abgepreßt, so daß auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ etwa 2,6 Mol. NaOH verbleiben, die Alkalizellulose in einer

Google

Stoppelfleischs und 4 Teile Schwefelkohlenstoff übergossen und bei Zimmertemperatur liegengelassen. Nach 8 bis 10 Stunden wird in einer Reibschale soviel Wasser oder Natronlauge verrührt, wobei die Xanthogenat-Masse in Lösung geht. Die sehr zähflüssige Lösung hält sich ohne überschüssiges Natronhydrat bei Zimmertemperatur an 4 bis 5 Tage. Bei längerem Stehen wird sie unter Abscheidung von Zellulosegallerte fest. Mit freiem Natronhydrat (auf 2 g Zellulose 6—8 g freies NaOH in 100 ccm) ist die Lösung dünnflüssiger und bedeutend haltbarer (3 Monate). Prinzip scheint wie bei der Stärkeviskose ein Natriumxanthogenat-Ester der Zusammensetzung

$C_6H_7O_2(ONa)(OCS_2Na)_n$

zu entstehen. Er erleidet oder beim Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol weitergehende Hydrolyse wie der Stärkexanthogenat. Beim Reifen der reifen Zellulosekose nimmt die anfangs sehr große Zähflüssigkeit stetig ab und steigt dann aber wieder an. Die anfängliche Abnahme der Viskosität, wie aber bei Viskosen aus jungen Alkalizellulosen zu beobachten ist, rührt von der Einwirkung des Natriumhydrats auf die Zellulose her, wie bei der Stärkeviskose. Der spätere Wiederanstieg der Viskosität hat seine Ursache in der abnehmenden doppelten Abspaltung freier Zellulose. Durch die Wirkung des Alkalis findet eine Verkleinerung der ursprünglichen Zellulosemolekül- $(C_6H_{10}O_5)_n$ statt, die mit der Bereitung der Natronzellulose beginnt, in der Viskose fortschreitet und die Ursache des Dünnerwerdens der Viskosemischung ist ganz wie bei Stärkeviskose.

Mit der aus alter Alkalizellulose abgeschiedenen Zellulose ist die aus alter Viskose regenerierte identisch. Beide gehen bei 120 bis 125° C. dyngroskopisches Wasser ab und dieses dann die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$. Mercerisierte, nur dünne Zeit mit starker Natronlauge behandelte Zellulose besitzt größere Reaktionsfähigkeit, vielleicht infolge ihrer stärkeren Quellung. Oxyd legt sie aber länger der Einwirkung starker Natronlauge als Alkalizellulose oder in der Viskosefabrik, so hält sie an Reaktionsfähigkeit erheblich verloren und liefert eine dünnflüssigere Xanthogenatlösungen als frische Zellulose. Durch Alkalien erleiden Stärke und Zellulose eine allmähliche Molekülverkleinerung. P.

Bücher-Besprechungen

J. G. Ballaux et Jules Parant: Les Matières Cellulosiques. Verlag von Ch. Béranger, Paris.

Der erste Teil des Buches ist von Ballaux verfaßt; er behandelt die Zellulosen, ihre Verbindungen und die daraus hergestellten Kunstprodukte. Die Zellulosen teilt Ballaux in zwei Gruppen: **Einfache Zellulosen und zusammengesetzte Zellulosen**. Zur ersten Gruppe gehören die normalen Zellulosen, die Hydrozellulosen, die Oxyzellulosen und die Hamizellulosen, zu welchen er auch die tierischen Zellulosen rechnet; zu der zweiten Gruppe der zusammengesetzten Zellulosen gehören die Lignozellulosen, die Pektozellulosen und die Adipozellulosen (Kork, Oberhaut von Früchten und Stengeln). Ballaux beschreibt bei den normalen Zellulosen die Baumwolle, ihre Untersuchung, die Einwirkung von Wärme, Wasser und verschiedenen Temperaturen, dann Alkalien und Zellulose und die erhaltenen Produkte, die Mercerisation, die Viskose, Kunstseide aus Viskose, die bei der Einwirkung von Ammoniak, Metallsalzen in ammoniakalischer Lösung und von Säuren auf Zellulose erhaltenen Erzeugnisse. Dann kommen die Hydrozellulosen, Nitrozellulosen, Nitrozellulosesalze, Zellulosid, die Essigsäure-, Stickstoffsäure-, Benzoesäureester und die Oxydationsprodukte der Zellulose. Die einzelnen Abschnitte sind nach den verschiedenen Stoffen geordnet, deren Einwirkung auf die Zellulose beschrieben wird. — In der zweiten Gruppe sind bei den Lignozellulosen die Jute, das Holz und das Stroh, bei den Pektozellulosen die Fasern von Flachs, Hanf, Chinagras, die schleimartigen und gallertartigen Substanzen der Quitte, Flechten, Algen und gewisser Hülsenfrüchte aufgeführt. Es sind eine große Anzahl von Stoffen herangezogen, welche die Zellulose verändern oder mit derselben Verbindungen eingehen können, die Eigenschaften der Reaktionsprodukte und die Untersuchungsmethoden sind unter Benutzung der neuesten Literatur angegeben.

Der zweite Teil des Buches ist von J. Lecoeur bearbeitet. Er enthält die Beschreibung des Papierstoffes aus Holz, Stroh, deren Untersuchung und die verschiedenen Untersuchungsmethoden des Papiers, die Leimung und die Bestimmung der verschiedenen Fasern des Papiers und der darin enthaltenen Stoffe, die Untersuchung von Löschpapier und Filtrierpapier.

Das Buch ist sehr geeignet, um sich rasch über die Eigenschaften und Untersuchungsmethoden der verschiedenen Zellulosen und Papiersorten zu orientieren und ist für den Fachmann ein wertvolles Nachschlagewerk über die Zellulose-Literatur. Hest.

[1] Es sei noch auf ein großes zweibändiges Werk von Francis J. G. Ballaux über technische Chemie hingewiesen (La chimie industrielle moderne) das in der Librairie de la Société d'Éditions techniques erschienen ist. Band I behandelt die Metalloide, Band II die Metalle und die organische Chemie.

Führer durch das Patentwesen aller Länder der Erde. — Nachweis über die für alle und rechtlichen Anforderungen der Patentgesetze aller Länder zum Gebrauch für Patentanwälte und Industrielle. — Bearbeitet von Patentanwälten und Fachleuten des In- und Auslandes. — Verlag von Kindler & Mahr in Berlin-Schöneberg. — Preis geb. 10 Mk.

In kurz handlicher und gut ausgestatteten Buche werden einzeln für jeden Staat folgende Fragen beantwortet: Welche Verträge bestehen mit anderen Staaten? Was für Patente werden erteilt? Wer kann ein Patent anmelden? Wen ist patentfähig? Besteht Vertretungszwang? Wie sind Unterlagen einzureichen? Findet eine Prüfung der Erfindung statt? Wann gilt die Erfindung als neu? Wie ist der Geschäftsgang bei der Patentbehörde? Sind Ansprüche anfänglich? Kann gegen Beschwerde gegen die Zurückweisung der Anmeldung erhoben werden? Dauer der Patente? Welche Gebühren sind bei der Anmeldung zu entrichten? Welche Taxen sind für Aufrechterhaltung der Patente zu entrichten? Wie sind die Termine für die Taxzahlungen? Erfolgt eine Rückerstattung der amtlichen Gebühren? Erfolgt eine Stundung der amtlichen Gebühren? Sind Nichtigkeits- und Zurückschreibungs-Anträge zulässig, wenn Gründe einer solchen Anfrage? Patentverletzung. Werden Patentschriften ausgegeben? In welchem Umfange muß der Erfindungsgegenstand ausgeführt werden? Besteht ein Lizenzzwang? Welche gerichtlichen Mittel stehen bei Patentverletzung zur Verfügung? Können die Rechte aus dem Patent übertragen werden? — Vorstehende Angaben sind in möglichster Kürze und Übersichtlichkeit mit Angabe der zugrunde liegenden Patentgesetze für folgende Staaten bearbeitet: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Großbritannien, Italien, Luxemburg, Norwegen, Oesterreich, Portugal, Rumänien, Rußland, Schweden, Schweiz, Spanien, Türkei, Ungarn. — Argentinien, Bolivia, Brasilien, Chile, Kanada, Mexiko, Peru, Uruguay, Vereinigte Staaten von Nordamerika, sowie einige andere kleinere Staaten in Zentral- und Südamerika. — Ceylon, Indien, Japan. — Kapkolonie, Rhodesia, Transvaal und einige andere Staaten in Afrika. — Australischer Staatenbund, Neu-Seeland. — Ferner sind im Wortlaut mitgeteilt: Das Patentgesetz der Niederlande, das deutsche Patentgesetz vom IV. 1891 mit Ausführungsgesetz vom 11. VII. 1891 und Verordnung betr. Benutzung zum Reichsgebrauch vom 1. XII. 1891, sowie Anmelde-Bestimmungen der Patentämter vom 22. XI. 1891. Weiter die folgenden: Die internationale Uebereinkunft zum Schutze des gewerblichen Eigentums vom 20. III. 1883 (14. XII. 1900), das Gesetz betr. den Schutz von Gebrauchsmustern vom 1. VI. 1891 und zum Schutze der Warenzeichen vom 12. V. 1894. Recht zweckmäßig ist eine Liste der russischen Konsulate in Deutschland sowie Kosten und Schemas der Formulare für Anmeldungen und Vollmachten. Das Buch kann empfohlen werden. s.

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 26a und b).

D. R. Patent 240741 vom 6. VII. 1908. Dr. Leonhard Lederer in Sulzbach. Oberpfalz. Verfahren zur Herstellung von Zellulose für die Gewinnung von Kunstfäden nach Auflösung Gebildeter gesponnener Lösungen. Für die Herstellung von künstlicher Seide werden in der Technik hauptsächlich Lösungen von Zellulose, Nitrozellulose oder Azetylzellulose nach den bisherigen Patenten 191107 vom Jahre 1906 außerdem gemischte Zellulose-Ester insbesondere azetylierte Nitrozellulose benutzt. Da aus Zellulose und aus Nitrozellulose gewonnene Kunstseide leicht sich entzündlich ist, verliert jedoch in nassem Zustand sehr viel an Zugfestigkeit. Im Gegensatz dieser nimmt Azetatseide Farbstoff nicht ohne weiteres an, ist aber gegen Säuren ganz unempfindlich. Es war nun von Interesse, gemischte Kunstfäden herzustellen, die die Vorzüge der beiden Kunstseidenarten zum Teil auf sich vereinigen mußten, ein Gedanke, der auch dem Verfahren des deutschen Patents 181019 vom 1906 zugrunde liegt. Demgemäß ist es das Nächstliegende, zur Lösungen zusammengehende Nitro- und Azetylzellulose gleichzeitig enthalten. Es hat sich nun herausgestellt, daß man derartige Lösungen auf einfache Art bilden kann, wenn man etwa 4 Teile Nitrozellulose und 2 Teile Azetylzellulose in 2 Teilen Aceton und 1 Teilen Azetylentetrachlorid auflöst. Ueberraschender Weise erhält man nun mit Hilfe dieser Lösungsmittel auch aus solchen Azetylzellulosen, die in Aceton unlöslich sind und trotzdem Azetylentetrachlorid für sich allein Nitrozellulose nicht zu lösen vermag, eine brauchbare homogene Flüssigkeit, aus der Kunstfäden und besonders Filme dargestellt werden können, die nach der Denitrierung unmittelbar Farbstoff aufnehmen, in ihrem Aeußern von den ursprünglichen Material nicht zu unterscheiden sind und wegen ihrer geringen Entflammbarkeit sich hervorragend als Ersatz für Zelluloidfilme in der Photographie zu eignen. Wendet man Lösungen mit steigendem Gehalt von Azetylzellulose an, so erhält man Produkte von zu beträchtlich verminderter Entflammbarkeit, daß die Denitrierung unterbleiben kann. S.

D. R. Patent 240846 vom 20. IX. 1908. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Zellulosefäden, Filmen usw. aus Zellulose durch Einspritzen von Viskose in einen Nichtlösungsmittel. Es ist bekannt, daß beim Hineinpressen von geeigneter

Digitized by Google

Viscoselösung in eine Schwefelsäure (vor Fadenbildung erhält) die Fäden aber wertlos sind, weil der und ausscheidende Schwefel die Fäden trübe und unansehnlich macht und er so ausgeschieden werden muß mit schwefelösenden Mitteln behandelt. Die Patentschrift Nr. 247 brachte dann die Erkenntnis, daß die Trübung des Fadens vermieden ist durch Mischen mit Salzen, die durch Zersetzung eine Ausscheidung und eine Zersetzung ein, ohne daß der genauere Mechanismus der Reaktion erschöpfend wäre, jedenfalls aber so, daß die Zersetzung in unschädlicher Weise erfolgt. Es werden zu pflegt und dieser Fäden und nicht den höchsten Auto derzeitigen Glanz. Es ergibt dies daraus hervorgehen, daß noch eine gewisse Oxydation des Schwefelwasserstoffes durch die Luft stattfindet. Es ist ein und gesetzt, daß ein technisch und ungereinigtes wertvolles erforderliche gleichzeitiges Produkt erhalten wird, wenn man dem saueren Sulfatbade eine organische Substanz zusetzt, die geeignet ist, die Oxydation des entweichenden Schwefelwasserstoffes zu begünstigen. Wie es zu verdiedem. Als solche Substanzen sind in erster Linie zu nennen die reduzierend wirkenden Glukose, ferner aber auch Glycerin und andere mehrwertige Alkohole, auch Fettsäuren. Die diese Substanzen ebenfalls dürfen nicht unbedingt unerwünscht auf die Viskose wirken, also ähnliche Funktionen haben wie die Säure, so kann bei Verwendung dieser Substanzen die genügende hohe Salzgehalt der Bade entsprechend herabgesetzt werden. So wird dadurch auch der Vorteil und zu menschlich Gesundheitsschädlichkeit Aufhebung gedenke Auskeit zu Ende des Salzes vermieden. Als Sulfat kann vorteilhaft Ammoniumsulfat, in gewissen Fällen auch Magnesiumsulfat und mitunterlaufender Korper in Anwendung gebracht werden. Beispiel: 1 l H_2SO_4 7 d Glukose 1,5 Ammoniumsulfat 100 Wasser. 11 d H_2SO_4 7 % Glucose 6 Mg SO_4. S.

Schweizer Patent 31246 d. h. Feldmann in Helsingfors und Berlin. Verfahren zur Herstellung einer Kupferoxydammoniakzellulose-Lösung. Das Verfahren besteht darauf, daß man aus einer Kupfersulfatlösung durch Zusatz einer Base und eines Bikarbonats Kupferoxydhydrat fällt und zu diesem dann Zellulose und Ammoniak zusetzt. Eine wesentliche Herabsetzung der Temperatur macht sich bei diesem Verfahren wieder bei der Fällung des Kupferoxydhydrates noch bei der Auflösung der Zellulose nötig. Hierin und in der bedeutenden Ersparnis an Ammoniak, welches wegen der Flüchtigkeit bei der Fabrikation von Kunstfäden mittels Fällungen nur größten Teil verloren geht, besteht ein großer technischer Fortschritt. Es werden z. B. 370 g zermahlenes Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5 H_2O$) in 1 Liter Wasser gelöst. Darauf einmal man 1 d einer Natronlauge 30° Bé und setzt dieses 130 ccm, mit 1000 ccm Wasser verdünnt, dem Sulfat zu. Darauf werden 25 g in Wasser gelöstes Natriumbikarbonat und dann das Rest der Natronlauge hinzugegeben. Nun trennt man die Flüssigkeit von dem entstandenen Kupferoxydhydratniederschlag und setzt um dieser leichter durch Auspressen erreichen zu können, 200 g feinzerteilte von Zellulose hinzu. Die erfolgtheit trocken abgepreßte Masse verarbeitet man nun mit 400 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,88 (= 73 g NH3 im Liter) zu einem dünnflüssigen Brei und setzt dann zur Bindung von etwa gebildetem Natriumkarbonat und deutschem Kupfersulfat noch 10 ccm Natronlauge dazu, wobei sofort völlige Auflösung eintritt. Auf diese Weise erhält man mit Leichtigkeit 15%ige Spinnlösungen, welche sich besonders gut zur Fabrikation von Kunstfäden eignen, da die Lösungen infolge der geringen Ammoniak- und der hohen Zellulosegehalte außerordentlich zähflüssig und fadenziehend sind und schon mit bedeutend schwächeren Fällbädern als andere Lösungen Gebilde in direkter Ausbildung ergeben. S.

Bei jedem Patent 1010 A. D. 1911 Julius Hübner in Cöthen (Anhalt). Verfahren zur Appretierung von künstlichen Seiden usw. Alle bisher bekannten Verfahren zum Fertigmachen künstlicher Seide die bezwecken dem Produkt das Gefühl und die Elastizität der Naturseide zu geben, trocknen unter Spannung. Sie geben oft eine nur teilweise befriedigende Resultat. Das vorliegende Verfahren schlägt den Weg ein, den Wasserglanz der Fasern zu erhöhen. Die Fäden oder Garne aus künstlicher Seide werden zu diesem Zwecke mit einer dyscholischen Substanz behandelt und dann mit gewaschen. Die Fäden usw. werden in der üblichen Weise dargestellt und gewaschen, dann werden sie durch ein lauwarmes Bad von Meerzwiebelsäure genommen oder mit Tonsäurehydrat oder dergl. behandelt. Sie gelangen dann für etwa 5 Minuten in ein Bad, welches etwa 1 Prozent oder mehr Glycerin, Glukose oder dergl. enthält und mit Essigsäure, Weinsäure oder dergl. angesäuert ist. Die Seide wird dann ausgerungen oder abgeschleudert, aber nicht gewaschen. Man dreht nach dem Bad mit dem dyscholischen Stoff ausgestattet verwendet und mit Essigsäure, Weinsäure oder dergl. ausbehandeln. Dann wird bei niedriger Temperatur getrocknet. Da Glycerin oder die Glukose hindern die Faser am Schrumpfen während der Trocknung. Das Produkt ist weich und anschmiegsam im Gefühl und Aussehen. S.

Zweiter Zusatz Patent 30306 A. D. 1910. C. Gerdingsmann in Krefeld. Verfahren zum Spinnen von Spinnlösungen für Kunstseide. Die Erfindung bezieht sich auf Spinnköpfe bei denen die Mehrzahl der Spinnöffnungen in einer gemeinsamen Sicherde angeordnet ist. Bei den bisherigen Einrichtungen dieser Art kann bisher nur die Fadenzahl mit stets derselben Anzahl von Einzelfäden hergestellt werden. Außerdem brechen die leicht die Kapillaren oder zerstäuben sich und dann muß der ganze Spinnkopf ausgewechselt werden. Bei der vorliegenden Einrichtung befinden sich die Spinnöffnungen in einer auswechselbaren Platte. Jede Spinnröhre ist von der anderen unabhängig und leicht auswechselbar, und dünnen undurchlässige Bälge eingesetzt und so die Zahl der Einzelfäden verringert werden. Träger der Spinnöffnungen gegenüber eine eiserne oder aus anderem geeignetem Material bestehende Scheibe, die mit der nötigen Anzahl von Löchern versehen ist. Die Löcher haben einen Durchmesser von etwa 1 mm. Auf diese Scheibe wird Leinwand aufgeklebt in der Weise, daß an den Stellen, wo die Löcher der Scheibe sind, der Gewebe eine Lücke aufweist. In diese Lücke werden nun die gleichen Spinnröhren gesteckt, die nach oben gleichfalls trichterförmig erweitert sind. Sie dienen zur der trichterförmigen Erweiterung der Querschnittes sehr dicht. Die Scheibe ist dann Rahmen wird dann in eine Fassung gesetzt, die auf die Zuführungsorgane für die Spinnlösungen aufgeschraubt werden kann. Als Vorteile der neuen Einrichtung wird hervorgehoben Unzerbrechlichkeit, geringe Raumbeanspruchung, Widerstandsfähigkeit gegen hohen Druck und die Möglichkeit, Fäden zur beliebigen Dicke herzustellen. S.

Zweite dem Patent 246 A. D. 1911 Bernard Courtauld und Compagnie Limited in London und S. S. Napper in London. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bändern oder Filmen aus Zellulose. Zum Fällen von Viscose hat man bisher eine wässrige Lösung von Ammoniumsulfat benutzt, welches das Xantogenat fällt, oder man hat Bäder angewendet, die aus der Viscose Zellulosehydrat regenerieren. Solche Bäder bestehen aus verdünnter Schwefelsäure allein oder in Verbindung mit einer direktesauren Salzen, Glukose oder dergl. Bäder der zuletzt genannten Art werden gemäß der vorliegenden Erfindung dahin abgeändert, daß man eine geringe Menge eines Zinksalzes beimischt, z. B. Zinksulfat oder einer Zink erhältlichen, die mit der Säure des Bades die Zinksalz, direkt regenerieren wird. Als Beispiele von Fällbädern werden angegeben: 1. 50 Wasserstoffsäure 8,5 T., Glukose 9 T., Ammoniumsulfat 4 T., Natriumsulfat 4 T., Zinksulfat 1 T., Wasser 65,5 T. 2. Schwefelsäure 4 T., Glukose 10 T., Natriumsulfat 12 T., Zinksulfat 1 T., Wasser 60 T. Die Anwendung der Bäder geschieht in der üblichen Weise. Die Menge des in dem Bade vorhandenen Zinksalzes sollte nicht viel mehr als 3% vom Gewicht des Bades betragen. S.

Dritte dem Patent 41 955 vom 8. 7. 1910. Max Müller. Verfahren zur Herstellung einer fell- oder pelzähnlichen Stoffes aus Gewebe aus Baumwolle, Kunstseide oder anderen Fasern. Das Verfahren des Hauptpatentes (s. vorstehend) wird dahin abgeändert, daß auch Seide oder Mischungen von Wolle, Baumwolle, Seide oder Pflanzenfasern verwendet werden. Auf diese Weise können die verschiedensten Artikel aufdringend verwendet werden. Wird die Ware feiner während der Trockenzeit auf dem Friktionskalander behandelt, so erhält die Spinnen der Haare ein silberglänzendes Aussehen, was das Produkt noch lebhafter macht. S.

Fünfte dem Patent 42 Patent 16. 5. 1911. Théodore Calandre. Verfahren, Seide durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln [illegible] zu erreichen. Das Verfahren besteht darin, daß Nitrozellulose in der Hitze und unter Druck mit Säure behandelt wird, je nach der Temperatur dem mehr oder weniger gesteigerten Druck der äußeren oder dünneren Einwirkung und der Verdünnung der Säure wird der Schwefelzusatz mehr oder weniger [illegible]. Dabei bildet sich eine kein niedrigere nitrierte Produkt, welches an dieser eine zu starken Veränderung einst. Die aus der Nitrierung kommende Nitrozellulose wird in die übrigen Weise von der überschüssigen Säure befreit und in Wasser gedreht, so daß dieses 1d–3% Säure oder mehr enthält. Das Gemisch wird durchgerührt. Falls erforderlich, wird durch Zusatz von Säure die gewünschte Acidität auf recht erhalten. Man dann noch gewaschene Nitrozellulose anwenden und die nötige Säure zusetzen. Nach einiger Zeit läßt man abtropfen oder preßt sie ab und bringt die Masse in einen Autoclaven. Man erhitzt auf 105–110° C. je nach der gewünschten Löslichkeit, d. h. man läßt den Druck auf 1,1–3,5 Atmosphären steigen. Diese Behandlung dauert eine halbe bis drei Stunden. Schließlich wird bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. S.

Digitized by Google

Französisches Patent 430221 vom 22. 5. 1911. A. J. Burelle, Verbesserungen in der Herstellung von Zellulose.

Nach den bisherigen Verfahren dargestellte Viskose kann nicht direkt versponnen werden, sondern muß einem Reifungsprozeß unterworfen werden. Dabei und die Teil der Schwefelkohlenstoffe wieder abgespalten werden. Die Notwendigkeit dieses bisherigen Verfahrens beruht auf dem bisher beobachteten Arbeitsverfahren. Die Masse bekommt während der Schwefelung eine plastische Konsistenz durch das beim Mischen vorgenommene Durchkneten. Wenn man sie in konzentrierte mehr oder weniger gleichmäßige Massen. Hier genügende Schwefelung der inneren Teile läßt sich nur dadurch erreichen, daß die äußeren Teile, die der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs nicht ausgesetzt sind, zu stark gequollen werden. Die Produkte sind Mischungen verschiedener Zusammensetzung, die einen größeren oder geringeren Unterschied an Schwefelkohlenstoffgehalt enthalten. Das vorliegende Verfahren will direkt in einem homogenen Zustand gelangen, welches durch ein frisches Aufbauen eine direkt spinnfähige Viskose liefert. Die Alkalizellulose wird nach ihrer Herstellung auf 250 Gewichtsteile für 100 Gewichtsteile in Anteil genommener Zellulose abgepreßt, in so trockenem Zustande daß sie nicht mehr bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff zusammen. Die in Flocken zerteilte Alkalizellulose wird während der Schwefelung mit dem Zusammenrühren gemischt. Sie wird in dünnen Schichten oder Rollen der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs ausgesetzt, z. B. in Kästen auf gelochten Blechen von 15—20 cm Tiefe. Diese Kästen sind in einem Behälter so angeordnet, daß sie sich nicht gegenseitig verschließen. Der Schwefelkohlenstoff wird in Dampfform zur Einwirkung gebracht. Zu diesem Zwecke hat der Behälter einen doppelten Verschluß, ferner Einleitungen, um den Luftraum zu entleeren und den Schwefelkohlenstoff im unteren Teile einzuführen, von wo er verteilt, ohne das Niveau der Lösung zu erreichen. Es wird von 100—70 Teile Schwefelkohlenstoff auf 100 Teile Zellulose angewendet. Das erhaltene Xanthogenat ist infolge seiner schwammigen Struktur leicht löslich, es enthält wenig Beimengungen und gibt nach dem Lösen in Aetzalkali eine noch nach Filtrieren und Fällen der Luftblasen direkt versponnene Viskose. S.

Französisches Patent 13 071 vom 14. 6. 1911. Rudolf Hawlitschek, Verfahren zum Färben künstlicher Seide.

Verwendet man die bekannten Fällbäder für kupferoxydammoniakzellulosehaltige Lösungen z. B. konzentrierte oder verdünnte Natronlauge oder Soda- oder Kaliumlösung, die mit Natronlauge versetzt ist und entkupfert dann die Fäden, so müssen diese fast vollständig aus dem Bade des Fällbades heraus, wenn dann die etwa neutralisierte auch die zum Entkupfern verwendete Säure. Diese Neutralisation im Innern der Fäden an sich gleichmäßig Alkali erhält die Festigkeit der Fäden außerordentlich. Man muß also den aus dem Fällbade kommenden Faden zugleich und lange waschen. In bekannter Weise dann man die die Wasche erforderliche Waschwasser abkürzen, wenn man Magnesiumsulfat zugibt. Es werde gefunden, daß, wenn man die Fäden bei einer wässerigen Lösung von Alkalizitronat tränkt, man die Seide nach verhältnismäßig dann und nach wenig Wasser zu waschen braucht, oder man sie mit Säure entkupfert. Der Verdrauch von viel Wasser und die vorherige Waschen mit Magnesiumsulfat fallen also weg. Es ist erforderlich, die Kupferlösung beim Spinnen zu erhalten. Um die schädliche Wirkung der Kohlensäure der Luft aufzuheben, empfiehlt es sich, geringe Mengen eines Aetzalkalis der Aluminatlösung zuzusetzen. Dadurch wird auch die lösende Wirkung des Bades erhöht und man kann mit einer niedrigeren Temperatur spinnen. Bei der Lösung tritt Aluminium in den Fäden mit und ersetzt einen beträchtlichen Teil des Kupfers. Die Fäden sind dicker dreimal so lang wie die mit bekannten Fällbädern behandelten, ohne daß anderes Metall enthalten. Sie können deshalb auch vor dem Entkupfern getrocknet werden, ohne daß Glanz und Festigkeit leiden, und das Kupfer dann dem fertigen Faden zugegeben werden. Der Anwendung der Aluminiumverbindungen in den Fällbädern hat der weiteren Vorteil, daß das Entkupfern viel in sehr dünner Zeit und auf einer sehr sicheren Seite geschehen kann. Die Aluminiumverbindungen gehen mit der zum Entkupfern dienenden Schwefelsäure im Innern der Fäden eine Art Alaun, der sehr löslich ist und die Entfernung des Kupfersulfats bewirkt. Eine Fällung von Aluminiumhydroxyd wird durch das beim Spinnen entstehende Ammoniumkarbonat verhindert, durch Zusatz einer geringen Menge Monoamin oder weinsaurem Alkali vermieden werden. Statt Weinsäure kann man andere organische Stoffe wie Apfelsäure, Zitronensäure, Zucker, Stärke, Dextrin oder Glycerin zusetzen. S.

Französisches Patent 431696 vom 18. 11. 1911. A. Lehmann, Spinndüse zur Herstellung künstlicher Seide.

Die bisher in der kontinuierlichen verwendeten Spinndüsen sind schwierig herzustellen und erfordern die Benutzung der teueren Platin. Die Spinndüse der Erfindung ist sehr billig. Sie besteht im wesentlichen aus einer Anzahl im Kreise angeordneter Hartgummiplatten, die in eine Masse eingebettet und welche jede einen ein Stück bildet. Diese Masse kann bestehen: 1. Aus einem gewöhnlichen oder anderem Zement, der mit einem gegen Schwefelsäure widerstandsfähigen Ueberzuge versehen ist, z. B. Asphalt und Natronsilikat. 2. Aus Hartgummi und Pulver. 3. Aus leuchtendem Talg, gebleichtem Leim und Mennige. 4. Aus edlem Zement aus reinem gepulvertem Asbest, der mit Stoffen, welche durch chemische Reinigung dieser Art mit der Auflegung wirken der Einwirkung von Schwefelsäure, z. B. mit die Spinndüse umhüllt werden. z. B. einer Legierung aus Blei und Wismut, von Blei, Antimon und Wismut usw. S.

Französisches Patent (Zusatzpatent zu Patent Nr. 40359). Firma Tantzig & Weil in Wien. Verfahren zur Herstellung weißer gedeckter Mosaikdenkmäler.

Die gefärbten und getrockneten Waren werden vor dem Brennen in geschlossenen Oefen mit einer warmen Lösung von Kopaivaöl in Terpentinöl oder mit einem warmen Zinkfirnisöl getränkt, um ohne Beeinträchtigung der weißen Farbe gleichzeitig mit dem Brennen mehrfach Glasur zu erhalten. K.

Französisches Patent Nr. 453/1910. Claudius Paul Bary in Paris. Verfahren zur Regenerierung von vulkanisiertem Kautschuk.

Man läßt auf den Altkautschuk Kohlenwasserstoffe eventuell in Gegenwart von Zink, Eisen, Bleioxyd oder dergl. bei Temperaturen (130° C), die die Dissociation der Polymerisatoldis herbeiführen, einwirken. K.

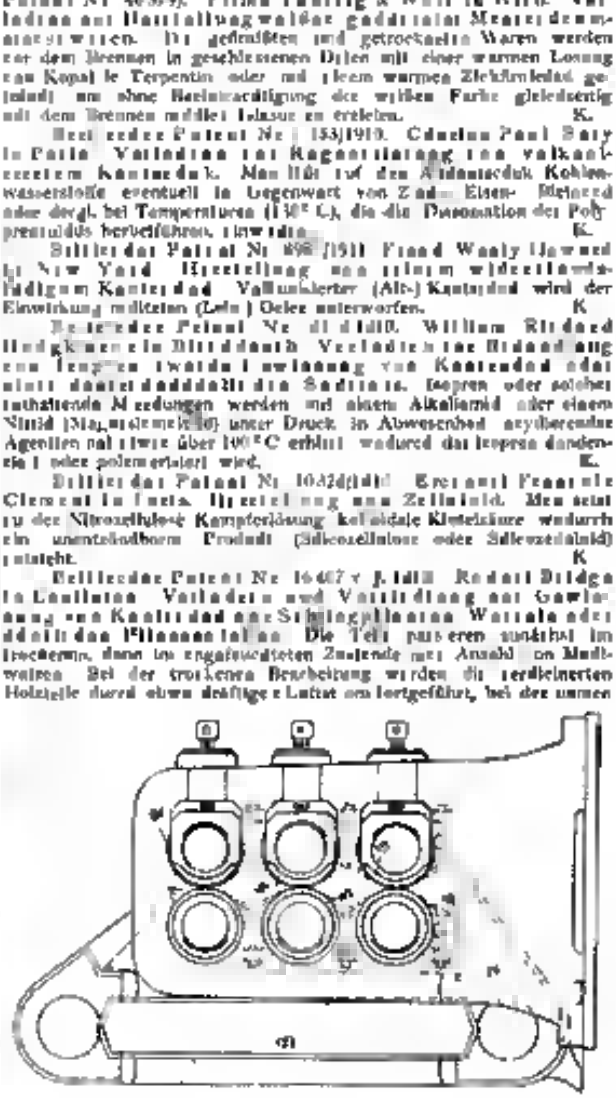
Britisches Patent Nr. 898/1911. Frank Wesley Hayward in New York. Herstellung von einem widerstandsfähigen Kautschuk.

Vulkanisierter (Alt-) Kautschuk wird der Einwirkung reduzierten (Leim) Oeles unterworfen. K.

Französisches Patent Nr. 441410. William Richard Hodgkinson in Birmingham. Verfahren zur Behandlung von Tempern (Weichmachen) von Kautschuk oder einer enthaltenden Mischungen mit einem Alkaliamid oder einem Nitrid (Magnesium-Nitrid) unter Druck in Abwesenheit oxydierender Agentien auf etwa über 100° C erhitzt, wodurch das Isoprene dunkelgelb oder polymerisiert wird. K.

Britisches Patent Nr. 16407 v. J. 1911. Robert Bridge in London. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Kautschuk aus Stengelpflanzen, Wurzeln oder dergl. und Pflanzenteilen.

Die Teile passieren zunächst im trockenen, dann im angefeuchteten Zustande eine Anzahl von Walzwerken. Bei der trockenen Bearbeitung werden die zerkleinerten Holzteile durch einen kräftigen Luftstrom fortgeführt, bei der nassen



Digitized by Google

durch heißes, kaltes Wasser oder Dampf. Die Merkel benutzten Waschwerke besitzen mehrere Walzenpaare 1 2 3 4 5, 6, die mit schnell abnehmend verlaufenden Rillen versehen, oder einer Rillung wie die Walzen der üblichen Waschdwalzwerke für Kautschuk ausgebildet sind. Das unten ankommende Material wird vom Sammelbehälter durch einen Elevator wiederum auf die oberste Walzen gefördert. Die Walzen jedes Paares laufen mit verschiedener Umfangsgeschwindigkeit H

Wirtschaftliche Rundschau.

Die Entwicklung in der Kunstseide-Industrie. Die Kunstseide hat sich in verhältnismäßig kurzer Zeit in einem unentbehrlichen Rohstoff der Webstoff-Industrie entwickelt. Erst eine etwa zwölf Jahren tauchte sie zuerst am Markt auf und heute beträgt schon der Verbrauch 4 Mill. Kilo, der ist ungefähr die Hälfte Teil des Verbrauchs an Naturseide. Große Gebiete der Webstoff-Industrie sind fast ganz zu dem jungen Wettbewerber der Naturseide übergegangen, die Bewirk-Industrie der Wuppertal, die Stricke- und der zächsischen Erzgebirges, die Berliner Kurbel- und Maschinenstickerei verwenden fast ausschließlich Kunstseide, die Spitzen- und Tüllherstellung, die Wirkerei und ähnliche Zweige der Webstoff-Industrie bedienen sich hier in steigendem Umfange. Ob und wie weit dieses stetige Eindringen der Kunstseide in Gebiete, die bisher Naturseide verwendeten, auf die Preisbildung der letzteren Einfluß ausübt, ist schwer zu beurteilen. Denn zunächst ist die Kunstseide nur an die Stelle der gröberen Gespinste der Naturseide getreten, die früher bei der Anfertigung von Posamenten und Besätzen Verwendung fanden, und die Zahl der Fäden die meist Arbeitsdichte mit der Kunstseide heißen. Beforderungen nach der Richtung daß die Kunstseide echtere Naturseiden und nur zum Teil insbesondere in der Weberei verdrängen könnte, dürften indessen nicht begründet sein. Man wird das neue Erzeugnis vielmehr als eine willkommene Bereicherung und Ergänzung der der Webstoff-Industrie zur Verfügung stehenden Stoffe ansehen können. Allerdings darf nicht verkannt werden, daß auch die Kunstseide in jüngster Zeit immer mehr Eingang in die Weberei und die Erzeugung von Stoffen gewinnt. Am deutlichsten sprechen dafür die Zahlen aus einem Bericht der Krefelder Handelskammer, nach denen die Krefelder Stoff-Fabrikanten im Jahre 1909 nur 7660 kg Kunstseide verwendeten, im Jahre 1910 bereits 30 240 kg verbrauchten und im laufenden Jahre schätzungsweise weit über der Doppelte des Vorjahrs verarbeiten werden. Die Herstellung eines Fadens, der nach Feinheit und Feinheit der Erfordernissen der Weberei entspricht, gilt immer mehr als Hauptaufgabe der Kunstseide-Fabriken. Am nächsten diesem Ziele schien das nach dem Viskose-Verfahren der jüngsten drei Methoden nach denen Kunstseide hergestellt wird gefertigte Material zu kommen, während den beiden andern Verfahren noch verschiedenen Vorschriftsbedingungen zu schließen, diese Aufgabe noch nicht in völlig befriedigender Weise gelungen zu sein scheint.

Ein neues Verwendungsgebiet, das große Absatzmöglichkeiten ermöglicht, ist der Kunstseide die der Cellulosepräparierung erstanden. Die Mitzahl der Fabriken dieses Artikels hat sich der Kunstseide zugewendet, nachdem Erprobungen eine Einsetzität, Zähigkeit und Dauerhaftigkeit der die aus angefertigten Gebilde ergeben hatten, die allen anderen Materialien um ein Mehrfaches überlegen sind.

Im allgemeinen wurde in den beiden letzten Jahren die Lage der Kunstseidefabriken durch einige Schwierigkeiten ungünstig beeinflußt, die zum Teil zwar auch in mangelnden Absatz, weil mehr über in der nach unten neigenden Preisbildung lagen. Fast alle größeren Werke hatten ihre Anlagen vergrößert und neue waren entstanden, die ihre Erzeugnisse auf den Markt warfen. Diesem Angebot stand zunächst nicht genügende Nachfrage gegenüber, doch wählte auf der andern Seite die gewohnten Preise zu Versuchen anregend. Und wenn so die Ware noch schließlich zum größten Teil von den Verbrauchern aufgenommen wurde, so bewirkt doch der Wettbewerb, besonders der ausländischen Fabriken, die zum Teil unter erleichterten günstigen Bedingungen arbeiten, daß die wechselnde Nachfrage den Preisstand nicht wesentlich konnte. Besonderheit war der deutsche Markt der Tummelplatz aller möglichen ausländischen Erzeugnisse, die leicht den Wettbewerb am deutschen Markt aufnehmen konnten, die ihnen der Eingang durch den geringen Zollschutz 30 Mk. für dz. erleichtert wird. Die Einfuhrstatistik zeigt in wechselndem Umfange aus dem Ausland Kunstseide nach Deutschland verkauft wird. Es waren im Jahre 1910 1 550 000 kg im Werte von 7 717 000 Mk., davon aus Belgien allein für 334 000 Mk., aus Österreich für 2 683 000 Mk., aus der Schweiz für 1 444 000 Mk., aus Frankreich für 956 000 Mk. usw. Diese umfangreiche Einfuhr, die vielfach zu Preisen erfolgte, denen ein Teil der deutschen Fabriken nur schwer folgen konnte, erfordert eingehende Bestrebungen nach einem höheren Zollschutz, denn wie auch der Zentralverband deutscher industrieller ausführt. Zugunsten einer Erhöhung des Schutzzolles wurde u. a. geltend gemacht, daß ständig an den Grenzen, zu Russisch-Polen, in Holland, in der Schweiz und vor allem in Belgien Fabriken entstanden, die wegen Leichtigkeit ihre Erzeugnisse auf den deutschen Markt bringen könnten. Besonders die belgischen Fabriken in Tubize und Obourg verbrauchen bei ihrer große Erzeugung, und Deutschland. Das belgischen Fabriken dann zustatten, daß sie mit geringem Herstellungskosten zu rechnen hätten, weil sie sich in bedeutenden Mengen nötigen Hilfsmaterialien Spiritus und Aether zu einem bedeutend billigeren Preise beziehen, als es den nach dem gleichen Verfahren arbeitenden deutschen Fabriken infolge der deutschen Spiritus-Gesetzgebung möglich ist. Diesen Ausführungen wurden von den Verbraucherkreisen von Kunstseide, u. a. vom Verband deutscher Seidenwebereien und mehreren Handelskammern, die Schädigungen entgegengehalten, die durch eine Verteuerung der Rohstoffe als Folge einer Zollerhöhung die weiten Kreise der Kunstseide verbrauchenden Industrien erleiden würden. Sie seien für deren Bezug zum großen Teil auf das Ausland angewiesen, da die deutschen Fabriken nicht die notwendigen Mengen derzeitig können und die weiterhin die eingeführten Kunstseide mehr als die Hälfte in der Form von Fertigerzeugnissen wieder ins Ausland gehe. Eine Zollerhöhung für Kunstseide müsse die Wettbewerbsfähigkeit solcher Artikel auf dem Weltmarkt schwer beeinträchtigen, sondern gehe Kunstseide nach Deutschland und die Schweiz zeitlich an, daß bei einem höheren deutschen Zoll eine Erstarkung der heimischen und Sch. Gedenke Wettbewerbe der deutschen Wirkerei- und Stickerei-Industrie mit Kosten die eindeutig schien zu befürchten sei. Diese Auseinandersetzungen zeigen, welche Bedeutung der Kunstseide bereits für die Webstoff-Industrie beigemessen wird.

Aber auch zifferndäßig tritt die Bedeutung der Kunstseide für das deutsche Wirtschaftsleben in die Erscheinung. Die in Deutschland hergestellten Mengen sind von Jahr zu Jahr beständig gestiegen. Sie dürften im ersten und 2. Halbjahr dieses Kilo im Werte von 20 Mill. Mark geschätzt werden. Dazu wurden 1910 644 000 kg im Wert von 8 264 000 Mk. eingeführt gegen 714 000 kg im Wert von 10 207 000 Mk. im Jahr 1909. Hauptabnehmer sind die Vereinigten Staaten mit 3 213 000 Mk., dann Österreich-Ungarn mit 1 472 000 Mk., Italien mit 732 000 Mk., die Schweiz mit 634 000 Mk. Die Einfuhrziffern wurden so ein genannt. Es wurden rund in Deutschland rund 3 Millionen Kilo Kunstseide verarbeitet, die einen Wert von etwa 37 Mill. Mark darstellen.

Die Gründung neuer Kunstseidefabriken, die mehrere Jahre hindurch lebhaft gewesen war, trat in diesem Jahr mehr in den Hintergrund. Dazu mögen die schwieriger werdenden Verhältnisse in dieser Industrie beigetragen haben, der weiteren mag als Grund dafür zu suchen sein, daß man die Entwicklung der neuen Gesellschaften, deren Anlagen im Bau begriffen waren, abwarten wollte, um zu sehen, wie sich diese neben den alten Unternehmungen behaupteten. In Deutschland wurde die Bemberg Kunstseide-Industrie G. m. b. H., in das Handelsregister eingetragen. Der geringe Betrag des Stammkapitals von 100 000 Mk. läßt die Gründung nur als Versuchswerke als für die Fabrikation bestimmt erscheinen. Ferner nahm in Sachsen den schon dem Wuppertal am meisten Kunstseide verbraucht und das im vergangenen Jahr zwei neue Fabriken entstehen sah, die Kunstseidewirkerei Kulmitz und die Herstellung von Kunstseide auf. Das letztere Unternehmen will nach dem Nitro-Verfahren arbeiten, während stellt Viskose-Kunstseide her. In Holland entstand die Nederlandsche Kunstzijde-Fabriek in Arnheim mit einem Kapital von 1 Million Gulden, die Fabrik nach dem Viskose-Verfahren arbeiten will. In Belgien wurde eine neue Chardonnet-(Nitro-)Gesellschaft mit einem Aktienkapital von 2,5 Mill. Franken gegründet, die Soie de Bruxelles, die die Kreise der französischen und belgischen nach dem Chardonnet-Verfahren arbeitenden Unternehmen erhielten. Auch in Rußland begann es sich zu regen. Dort hat der Verbrauch von Kunstseide ständig zugenommen und beträgt heute bereits 250 000 kg, wovon nur 10 geringer Bruchteil im Land selbst erzeugt wird. Ein sehr dabei Hindernis der Gründung rauhe der Fabriken zurückzuführen. Eine kleinere Anlage nach dem Viskose-Verfahren bestand bereits in der Nähe von Moskau. Diese Gesellschaft ist mit ihrer bedeutenden Erweiterung, die ihre Herstellungsmöglichkeit auf das Dreifache erhöhen soll, beschäftigt. Neugegründet wurde eine Gesellschaft in Tomaschow mit 2 Mill. Rubel Kapital, eine weitere in Sosnitzkow mit 4 Mill. Rubel, die in Kessitsch-Polta gelegen. Beide arbeiten anscheinend nach dem Nitro-Verfahren, während die Soie Artificielle aus den Tubizer Werken. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika schien sich nach der Zollerhöhung für Kunstseide der Gründertätigkeit auf dem dortigen starken Bedarf ein günstiges Feld zu eröffnen, die zum Betrieb zeigt aber nur ein Unternehmen, eine Tochtergesellschaft der englischen Firma S. Courtauld & Co., gekommen zu sein. Die Einfuhr nach Nordamerika hat sich im Jahre 1910 noch um 26% gehoben.

Ein Blick auf die wirtschaftlichen Ergebnisse und die Absatzverhältnisse der Kunstseidegesellschaften zeigt, daß das älteste, das Nitroverfahren, an Boden verliert und an Wirtschaftlichkeit einbüßt, während das neuere, das Viskoseverfahren, immer mehr an Raum gewinnt. Die Nitrogesellschaften weisen fast alle große Rückgänge in ihren Erträgnissen auf oder arbeiten mit Verlust, es daß mehrere Fabriken stillgelegt werden mußten. Zunächst stellt das Kalmische Unternehmen den Betrieb völlig ein. Ferner schließt die ungarische Nitrogesellschaft F. Sarvar nach großen Verlusten ihre Fabrik. Ihre Anlagen wurden von der Soie Artificielle de Tubize übernommen und in eine neue Aktiengesellschaft mit 2,5 Mill. Franken Kapital eingebracht. Auch in Schweden, wo vielleicht eine dieser nach dem Nitroverfahren arbeitende Fabrik bestand, mußte der Betrieb eingestellt und der Konkurs eröffnet werden. Die Vereinigten Kunstseidefabriken in Frankfurt a. M. die noch im

Digitized by Google

Jahre 1905 35% Dividende verteilten, ebenso das französische Stammunternehmen in Besançon, das 1904 noch 10% erbrachte, gingen im Jahre 1914 ohne Dividende aus. Einzig die belgischen Fabriken weisen eine gute Rentabilität auf, was damit erklärt wird, daß wir schon erwähnt, die Preise für die wichtigsten, in großen Mengen gebrauchten Hilfsstoffe, Spritus und Aether, in Belgien bedeutend niedriger sind als in Deutschland oder Frankreich. Der Jahresbericht der Vereinigten Kunstseidefabriken nennt den deutschen Alkoholpreis mit 41 Mk gegenüber dem Weltmarktpreis mit 17,50 Mk. Diese günstigen Verhältnisse haben dazu geführt, daß in dem kleinen Belgien zwei große Fabriken nach dem Nitroverfahren mit gutem Erfolg arbeiten und die dritte Gesellschaft, die Sole de Rasselas, im Entstehen ist, während die deutsche und die französische Gesellschaft Versuche mit neuen Verfahren aufzunehmen sich genötigt sahen, die unabhängig von den Alkoholpreisen sein und dazu eine wirtschaftlicheres Arbeiten gewährleisten sollen. Der Anteil, den die Nitro-Gruppe mit etwa einem Drittel an der Versorgung des Weltmarktes bisher hatte, dürfte erheblich, um etwa 20%, zurückgehen sein. Die Ergebnisse der Glanzstoff-Fabriken waren, wie nachstehende Tabelle zeigt, zum Teil auch durch die Ungunst der Verhältnisse etwas beeinträchtigt. Dagegen dürfte ihr Anteil am Verbrauch nicht nur absolut, sondern auch prozentual gestiegen sein, da das Glanzstofferzeugnis sich für weitere Verwendungsgebiete geeignet erwies als das Nitroerzeugnis, sich auch bei dem Weberei einführte und besonders bei der Gebrauchsgarn-Herstellung Anklang fand. Sehr stark übergen Herstellung und Absatz die Viskose-Kunstseide, die vor wenigen Jahren zum erstenmal in größerem Umfang an den Markt kam. Besonders in Frankreich und England ist diese Methode der Herstellung von Kunstseide, die als Ausgangsmaterial nicht wie die beiden andern Verfahren Baumwolle, sondern Holzstoff hat, zu größter Vollkommenheit ausgebildet. Fabriken nach diesem Verfahren bestehen außer in Frankreich und England in Belgien der Schweiz, Italien und Spanien. In Deutschland arbeiteten die Deutsche und Kunstseide und Aktiengesellschaft nach dem Viskoseverfahren. Das Viskosematerial verdankt seine schnelle Aufnahme wesentlich dem Umstand, daß es einen feinen gesponnenen Faden hat, den die Weberei für ihre Zwecke sehr geeignet fand. Bewährt sich die dessen hierfür brauchbar, so wird ihm nach noch weiterer Durchbildung eine große Zukunft bevorstehen.

Nachstehend eine vergleichende Zusammenstellung über die Ergebnisse der wichtigsten Kunstseide-Fabriken:

Rohgewinn 1909	1911	Abschreibungen 1909	1911	Nettoerträgnisse 1909	1911	Dividende 1909	1911
Nitrocellulose (Chardonnet) Viscose							
Société Anonyme de Chardonnet							
[illegible] Fr	47000 Fr	206 134 Fr	162 000 Fr		—	20%	—
Société Générale de Textile							
3111 111 Fr	1 [illegible] Fr	[illegible] Fr	1 011 [illegible] Fr	11 000 Fr	600 000 Fr	[illegible]	[illegible]
Vereinigte Kunstseide-Fabriken, A.-G.							
711 02[illegible]	1 151 [illegible]	[illegible]	2 [illegible] Mk.	3 [illegible] Mk.	1 [illegible] Mk.	—	[illegible]
Fabriques de Soie Artificielle de Gerlach							
—	[illegible] Fr	—	438 000 Fr	—	447 [illegible] Fr	—	[illegible]
Soie Hongroise de Szerol							
442 [illegible] K.	—	1 [illegible] K.	[illegible] M K.	—	—	—	—

Bei Beurteilung der Abschlüsse der Société Anonyme de Chardonnet ist zu berücksichtigen, daß die Rückstellungen von 3 588 000 in sich auf 1 222 000 fr verminderten, und auch bei den Vereinigten Kunstseidefabriken gingen infolge des Verlustes die Rücklagen von 2 [illegible] Mk. auf 1 021 322 Mk herunter. Die Société Anonyme de Textile erhöhte in diesem Jahr im Zusammenhang mit der Übernahme der ungarischen Fabrik ihr Kapital um 14 000 Vorzugs-Zehnfachaktien.

Rohgewinn 1909	1911	Abschreibungen 1909	1911	Nettoerträgnisse 1909	1911	Dividende 1909	1911
Kupfer-Ammoniak-Verfahren (Glanzstoff) Verfahren							
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, A.-G.							
[illegible] Mk.	[illegible] Mk.	[illegible] Mk.	[illegible] Mk.	[illegible] Mk.	[illegible] Mk.	36	36
Deutsche Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges.							
[illegible] K.	[illegible] Mk	491 [illegible]	[illegible] K.	[illegible] K.	[illegible] K.	10	10
La Soie Artificielle de Paris							
[illegible] Fr	650 [illegible] Fr	[illegible] Fr	163 [illegible] Fr	[illegible] Fr	[illegible] Fr	[illegible]	[illegible]

Die Société Générale de Textile Co, ein weiteres Unternehmen dieser Gruppe, begann im Jahre 1[illegible] mit der Herstellung, nahm ein aber erst 1911 in größerem Umfange auf. Das letzte Geschäftsjahr erbrachte noch einen Verlust von 3[illegible] £.

Unter den Ergebnissen der Viskose-Fabriken gelangten nur wenige Ziffern in die Öffentlichkeit, weil sie zum Teil erst neuerdings die Herstellung aufgenommen haben und ein anderer Teil eine im Privatbesitz befindet. Da bei diesem Verfahren die Herstellungskosten sehr niedrig sein sollen, so ist anzunehmen, daß bei dem gestiegenen Absatz auch die Gewinne entsprechend in die Höhe gegangen sind, worauf das Ergebnis der belgischen Fabrik der Société Générale de Soie Viscose in Brüssel schließen läßt, die ihren Gewinn von 236 000 fr im Jahre 1909 auf 914 000 fr im Jahre 1913 erhöhen konnte und wieder 5% Dividende zahlte.

Von jüngeren deutschen Kunstseide-Unternehmungen, die noch in der Entwicklung begriffen sind, liegen für das Jahr 1913 folgende Ergebnisse vor: Die Heberlein Kunstseidefabrik, die im Jahre 1909 gegründet wurde und 1910 nach Monaten in Betrieb war, verbuchte nach Abschreibungen von 34 000 Mk. einen Verlust von 48 165 Mk. Die Firma Kunstseidefabrik A.-G. in Plauen, 1909 gegründet, hat den Betrieb noch nicht aufgenommen und weist einen Verlust von 457 [illegible] Mk auf. Die Chemnitzer A.-G. in Berlin, 1910 errichtet, bringt mit einigen Monaten Warte heraus. Das Jahr 1910 ergab noch einen Verlust von 11 017 Mk. Die Rheinische Kunstseidefabrik A.-G. in Aachen, besteht bereits vier Jahren, oder bisher ist die Herstellung eingestellt zu sein. Der Verlust für 1913 betrug 61 542 Mk. Bei dieser Gesellschaft haben sich die Verhältnisse so gestaltet, daß einstweilen an eine Erzeugung nicht zu denken sein wird. Die Sächsische Kunstseidewerke in Elsterberg, 1909 gegründet, stellten bereits in diesem Jahre den Betrieb ein mit einem Verlust von 429 471 Mk, da sie sich nicht als aufbringfähig erwiesen haben. Das Kapital wurde von 1 Mill Mark auf 400 000 Mk. herabgesetzt und dann wieder auf den früheren Betrag erhöht, letzteres zum Zweck der Übernahme einer Filzhutfabrik in Berlin. Die Herstellung von Kunstseide ist damit in den Hintergrund getreten und soll nur noch vorläufig stattfinden. Ueber die Kunstseide G. m. b. H. in Jülich siehe vorstehenden Bericht.

Wenn man die Gesamterzeugung an Kunstseide auf 4 Millionen Kg schätzt, so nehmen darin die Chardonnet-Gesellschaften mit etwa 1,4, die Glanzstoff-Gesellschaften mit 2,5 und die Viskose-Gesellschaften mit etwa 2 Millionen ein.

Das weittragende Ereignis in der Kunstseide-Industrie darf wohl in einer Annäherung des Glanzstoff- und Viskose-Verfahrens gesehen werden. Bereits entstand 1910 [illegible] die französischen Tochterfabriken der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld eine Interessengemeinschaft mit den französischen Viskose-Fabriken auf [illegible] Absatz- und Preisregelung. Mitte 1911 erwarben die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken die Patente des Fürsten Donnersmarck zur Herstellung von Kunstseide nach dem Viskose-Verfahren. Damit gewann dieses Unternehmen, das wohl ein das bedeutendste in der Kunstseide-Industrie überhaupt angesehen werden darf, eine Stellung innerhalb der andern Gruppe und verfügte nun über die beiden besten bisher bekannten Verfahren, die einander vorzüglich ergänzen. Auch den Textilerzeugnissen der Elberfelder Gesellschaft soll das Viskoseverfahren zugänglich gemacht werden. Bei den über große Erfahrungen verfügenden und kapitalkräftigen Chemiegruppe dürfte die Viskoseerzeugnisse in Deutschland in der Zukunft eine andere Rolle spielen als bisher und die Webereien mit dem Bezug für sie brauchbarer Kunstseide nicht mehr lediglich auf das Ausland angewiesen sein. In dem Maße, in dem wahrscheinlich gelingt, daß der auf diese Weise mit den natürlichen Viskosegruppen bevorstehende Wettbewerb zu Vereinbarungen führen wird, wenn dem Vernehmen nach Verhandlungen bereits aufgenommen sind. Falls solche Vereinbarungen nicht lediglich auf Preiserhöhungen hinauslaufen, sondern eine Stetigkeit der Preise und eine Regelung des Wettbewerbs bezweckten, dann man sie nur im Interesse der deutschen Kunstseideindustrie, aber auch im Interesse der Verbraucher gutheißen.

Wenn im Anfang vorigen Jahres die Preise für Kunstseide einen außerordentlich niedrigen Stand erreicht hatten, so ist zu Lasten der Zeit sowohl hierin als auch in den Absatzverhältnissen eine entschiedene Wendung zum Besseren eingetreten. Zwar begünstigt die Modeerichtung auch jetzt noch nicht Stoffe aus Kunstseide in dem Umfange wie vor zwei Jahren, so daß die Aufnahmefähigkeit des Wuppertals noch größer sein könnte. Im Erzgebirge und im Vogtland zeigt sich dafür aber eine um so größere Nachfrage. Im allgemeinen darf man sagen, daß die meisten Kunstseidefabriken vollauf und zu guten Preisen beschäftigt sind, so daß die Ergebnisse, wenn nicht besondere Verhältnisse ungünstig einwirken, mindestens denen der Vorjahre nicht nachstehen werden. (Köln. Ztg.)

Technische Notizen.

Ist Aceton eine elektrisch erregbare Flüssigkeit? Die Erfahrungen, die man bezüglich der elektrischen Erregbarkeit von Benzin, Aether und Schwefelkohlenstoff gemacht hat, hatten die Möglichkeit erwogen, daß auch Aceton, das vielfach an Stelle von Aether als Lösungsmittel verwendet wird, zu den Flüssigkeiten gehört, welche unter gleichen Spannungen neigen. Um über diese Frage im Interesse der Unfallverhütung Klarheit zu schaffen, hat die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie von Professor Dr. M. Sindmann in Karlsruhe, der bei den früher wertvolle Untersuchungen über die elektrische Erregbarkeit von Aether angestellt hat, zu Gutachten angeboten, welches der genannte Sachverständige unterhält wie folgt erstattet hat: „Nach den heutigen Erfahrungen sind a) Kohlenwasserstoffe und den Halogen- und Cyanderivaten als schlechte Leiter erkannt worden, d) Alkohole, Phenole, Ketone, Chloro Alkohol, Säuren und Aldehyde dagegen Leiter. Die und a) angeführten Kohlenwasserstoffe werden in neuer Zeit vielfach auch als Nichtleiter d. h. als Isolatoren angesprochen. Diese Ansicht ist jedoch nicht zutreffend. Als Mittel der Kommission, welche den Versuchen der Benzolentladung in Hexen und Kammelsburg nachzugehen hatte, habe ich in [illegible] Weise den Nachweis erbringen können, daß es überhaupt keine Flüssigkeit gibt, welche Volumenleitung besitzt, d. h. also als vollkommener Isolator fungieren kann. Feste Isolatoren, wie z. B. Paraffin, werden in geschmolzenem Zustande

Digitized by Google

leitend. Auf Grund obiger Erfahrungen war es wenig wahrscheinlich, daß elektromotorische Kräfte bei strömendem Aceton auftreten würden. Zur Untersuchung wurden herangezogen eine von der Firma Schuchardt Fabrik chemischer Artikel aus E. Redmann, Berlin zur Verfügung gestellte Hoschkowitz und ein von mir dargestelltes absolut chemisch reines Aceton. Es zeigte sich, daß beim Durchströmen des Acetons durch Röhren elektromotorische Kräfte nicht auftreten. Die Leitfähigkeit des chemisch reinen Acetons ergab sich gleich 10^{-4} reciproke Ohm bei 18° C., also ungefähr gleich der des gewöhnlichen destillierten Wassers. Wurde das zu den Versuchen benutzte Mittelgeld leitend und dem Aceton eine Ladung von 5000 Volt erteilt, so floß die Ladung bei Erdung sofort mit der Hand sofort zur Erde ab. In Gegensatz zu einem Benzol wurde eine Leitfähigkeit gleich 2 × 10 B. bei 15° C. besaß. Die Leitfähigkeit der Handelsware war eine größere als die des chemisch reinen Acetons. Auch die Versuche durch Bewegen von Wolle in Aceton Reibungselektricität zu erzeugen, haben bei genauer Prüfung ergeben, daß Von den Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Sidenberg erhielt ich auf Anfrage die Mitteilung, daß in den Fabrikräumen eine ganze Reihe von Verunreinigungen vorkommen, bald hier und wieder vorkommen können, wie z. B. geringe Mengen Wasser, Methylathylketon, Acetaldehyd, Essigsäureester und Methylalkohol, wodurch Substanzen die Leitfähigkeit des Acetons wahrscheinlich erhöhen. Das Aceton ist demnach so den nicht stadiend irgendwelchen Flüssigkeiten zu rechnen."

Verfahren zur Erzielung von Reliefgrundstoffen durch Lösung der Doppelverbindungen von Zellulose und einer Base, namentlich Natron, in der Form **La Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet** (Besançon, Frankreich). — Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Grundstoffe Base durch Umsetzen in einem Salze identisch gebunden wird. Man kann als neutrale Salze zweckmäßig solche, welche die als Lösungsmittel dienende Base an dieses abgeben, ohne daß es Zersetzung oder Kongulation des Xanthates herbeiführen, die bei Verwendung Benutzung von Zellulosexanthatlösungen z. B. Viskoselösungen in einer als alkalische Lösung aus Doppelxanthaten der Zellulose und einer Base, namentlich Natron, zusammen ist, hat sich die Schwierigkeit gezeigt, daß das Produkt nicht unmittelbar und ferner Heustung verwendet werden kann, um aus ihm die Produkte regenerierter Zellulose in der gewünschten Form — namentlich die für Textilzwecke bestimmten Fäden — zu erhalten. Von der Verwendung der Zellulosexanthatlösungen auch das Produkt der Operation des sog. „Reifens" unterworfen werden, kommen sind verschiedene Nachteile ergeben, die nun vermieden werden sollen. (D. R. P.-Anm. K. 33 589, Kl. 29 b, vierges. II. III. 11, ausgegl. 23. X. 11.)

Patentlisten.

Anmeldungen — Deutschland

12h. L. 31 5 4. Verfahren zur Herstellung von Bleichmitteln für Pigmentfarben, Kortnicht und ähnl. Materialien, sowie zur Industrielgen Fabrikation von Helium. — Rudolf Gundel in Neu-Babelsberg. — 3. I. 11.

28h. T. 14 031. Vorrichtung zum Montieren von Bürsten und Bürstenen weichen Stoffen mit einer durch Druckstück auf das Werkstück einwirkenden Preßwalze. — Julius Thomsen & Co. in Offenbach a. M. — 4. III. 11.

29b. T. 18 840. Verfahren zur Darstellung von Zellulosegelatinen. — Dr. Wilhelm Traube in Berlin. — 9. I. 11.

81e. F. 33 774. Einrichtung zum Kühlen feuergefährlicher Flüssigkeiten in Lagerbehältern. — Dr. Alexander Klinde in Berlin. — 24. VII. 11.

22g. D. 24 391. Verfahren zur Herstellung von alkalibeständigen Schutzüberzügen, Imprägnierungen, Auskleidungen, Anstrichen. — Dr. Dietrich Zürich. — 16. XII. 10.

39a. F. 29 896. Verfahren zur Herstellung hohler Fingerhüte aus Kautschuk oder anderen vulkanisierbaren Stoffen mittels eines durch Ausschneiden zu entfernenden Formkerns, der während der Vulkanisation zum Schmelzen gebracht wird. — F. J. Gleason in Walpole, Neuenfeld, Mass. — 1. IX. 09.

81c. D. 23 532. Verfahren zum Verpacken von Glühlampen (Glühbirnen) in Transportkisten. — Otto Dunkel in Aken a. d. Elbe. — 16. VI. 10.

Erteilungen

39a. 242 168. Pressen zum Vulkanisieren von Kautschukgegenständen. — M. & Clark in La Crosse, Wisc. — 1. VI. 10.

39b. 242 466. Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen, Formmassen, Kitten, Bindemittel und dgl. — Kölling in Ludwigshafen-West. — 30. VIII. 08.

39b. 242 467. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Nitrocellulose oder Acetylcellulose. — Dr. Ludwig Bossard in Aachen. — 16. VII. 08.

81c. 242 486. Anlage zum Füllen, Lagern und Abfüllen feuergefährlicher Flüssigkeiten (Zusatz zu Patent 229 704). — Schweizerische Eisenwerke Müller & Co. A.-G. in Schweiz. — 25. VII. 09.

Beilage

Als Beilage ist dieser Nummer ein Titel mit Kunstleitbeispielen eingefügt. Folgende Kunstleiden sind verzeichnet: 1. Kaplonsydomonsulfid Seide, durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff hergestellt; 2. Kaplonsydomonsulfid, das bei deren Herstellung Nebenprodukt verwendet wurde; 3. Viskose Seide; 4. Kolloidomseide (Nitrocellulose Seide, Collodiumseide). — Die Kunstleidmaterial zu den drei erstgenannten Sorten wurde von von Herrn Generaldirektor Professor Dr. E. Bronnert Chemie der Vereinigten Kunstseidefabriken Frankfurt a. M. zur Verfügung gestellt. Die Chardonnetseide wurde von der Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M. gestellt, die Ausführung sämtlicher Proben hat die Firma Leopold Cassella & Co. G. m. b. H. in Frankfurt a. M. in zeitgemäßer Weise besorgt. — Betreff Fabrikation der Kaplonsydomonsulfidverfahren verweisen wir auf den äußeren Aufsatz, den Ingenieur Josef Fellner in Jahrgang 1911 der „Kunstseide" veröffentlicht hat. Über Verwendung von Seidenfäden bezw. Nebenprodukten für Fabrikation siehe speziell Nr. 13 vom 15. Sept. 1911, S. 341/44, die Herstellung von Kunstseide nach dem Viskose-Verfahren im Gegenstand einer eingehenden Studie unseres Chemiker Professor J. H. Bottum in unserer Zeitschrift erfahren hat und die demnächst zur Publikation in der „Kunststoffe" gelangen wird. Auch über Fabrikation der Chardonnet-Seide ist daher möglichst eine ausführliche Irrdeise in Publikation erfolgen. — Leider die Herstellung der Kunstseide bei Dr. Lowenthal u. S. II. der „Kunstseide" vom 1. Juni 1911 berichtet, oder der Rückseite der Probetafel haben sich noch einige spezielle Angaben der Firma Cassella. Den Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. (bezw. Herrn Professor Dr. Bronnert) in den Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G., sowie der Firma Leopold Cassella & Co. sei auch an dieser Stelle für ihre freundliche Unterstützung verbindlichst gedankt.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Alfred Gerstner in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Gustav A. Gollwitzer, Kgl. Hofbuchdruckerei in München.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zelluhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Lederoid), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Rudolf J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Durand (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tübingen), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brennert (Dresden-L. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Gmünd), Dozent Dr. Karl Dieterich (Hellerau-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstenberg (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Hartwig (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. Hinzelmann (Berlin), Direktor Julius Hübner (Mannheim), Chefchemiker H. Jantgen (Pirmasens), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Rausch (Berlin), Dr. A. Klein (Posen), Arthur O. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piesl (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Salm (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Silvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Eduard C. Worden (Milwaukee, N. Y.)

und einem Sonderfachmann herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Januar 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich 2 mal. [illegible] | 2. Jahrgang Nr. 2

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Zelluloseazetate und andere organische Säureester der Zellulose.

Von E. J. Pauli.

Zu den verbreitetsten Naturstoffen gehört der Zellstoff, auch Zellulose genannt, das in den Hauptmassen der Pflanzenkörper bildet. Ihre Beständigkeit und verhältnismäßig große Unempfindlichkeit vielen Agentien gegenüber machen sie im rohen Zustande in Verbindung mit anderen Naturstoffen, z. B. Lignin, als Holz, aber auch im gereinigten Zustande aus den Vegetabilien isoliert, zu einem technisch wertvollen Material. In neuerer Zeit haben sich viele Forscher mit der Chemie der Zellulose, insbesondere mit dem Bau und den Eigenschaften des Zellulosemolekülz beschäftigt und die Zellstoff herstellenden und verarbeitenden Industrien dadurch manche wichtige Anregungen gegeben. In neuerer und höherem Maße ist das Interesse der Zellulosechemiker auf eine Gruppe von Zellulosederivaten gelenkt worden, die durch Einwirkung von Säuren auf Zellulose entstehen. Solche Verbindungen sind ihrem chemischen Verhalten nach als wahre Säureester der Zellulose aufzufassen, da die Zellulose den Charakter eines Alkohols besitzt, zum mindesten 4 Gruppen CHOH des sekundären Alkohols enthält. Die einfachste Konstitutionsformel der Zellulose ist

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH(OH-CH(OH)\\CH(OH-CH(OH)\end{matrix}\right\rangle CO$$

hiernach den innern Anhydrid der d-Glykose darstellend, wahrscheinlich entspricht aber die Zusammensetzung der Zellulose einem Vielfachen, mindestens dem Doppelten jener Formel.

Die am längsten bekannten Zelluloseester sind die Nitrozellulosen oder richtiger Zelluloseestersäure (Zellulosesalpetersäure-Ester) genannten, zum Teil höchst explosiven Produkte. Schon Pelouze[1]) zeigte 1838, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zellulose in Form von Papier, Holz, Baumwolle eine explosive Substanz entsteht, die später von Schönbein[2]) 1846 als Schießbaumwolle bezeichnet und als Schießpulver-Ersatzmittel empfohlen wurde. Um die Ermittlung der Zusammensetzung der Nitrozellulosen haben sich zuerst Abel, Redtenbacher, Schlieper u. a.[3]) Verdienste erworben. Auf die Herstellung, Eigenschaften und Verwendung der verschiedenen technisch gewonnenen Nitrierungsprodukte der Zellulose soll hier nicht näher eingegangen werden, da im folgenden nur die Verbindungen der Zellulose mit organischen Säuren (Acidyl-Zellulosen) zu betrachten sind.

Ein gewisses Nitrozellulosen (Di- bis Pentanitrozellulosen), den Rohstoffen den für nahtlose Zwecke dienenden Zelluloid, in vielen Beziehungen ähnlichen Material ist die seit etwa 10 Jahren auf den Markt kommende Azetylzellulose (Zelluloseazetat, essigsaure Zellulose). Dieses Produkt ist jedoch im Gegensatz zu den feuergefährlichen Nitrozellulosen nicht entflammbar, auch nicht explosiv, und besitzt außerdem noch andere vorzügliche Eigenschaften. Durch zahlreiche Verbesserungen ihrer Herstellungsmethoden hat die Azetylzellulose oder besser gesagt, haben die Azetylzellulosen, da es deren mehrere in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln unterschiedene Arten gibt, eine neue Industrie begründet, die bereits einen bedeutenden Aufschwung genommen hat und namentlich für die Herstellung von Zelluloidersatzmitteln, Kinematographenfilms, Kunstseiden, Isoliermitteln usw. sehr vielversprechend zu werden verspricht.

Das erste Zelluloseazetat, ein Triazetat, wurde im Jahre 1869 von Schützenberger und Nardin durch Erhitzen von 1 Teil Zellulose (Baumwolle, Filtrierpapier) mit 6—8 Teilen Essigsäureanhydrid auf 180° erhalten. — Das gewonnene Produkt löste sich in Essigsäure, nicht aber in Alkohol oder Äther auf. Gegen Anfang der neunziger Jahre gewannen Cross und Bevan aus Hydrozellulose, die sie aus Viskose herstellten, durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat glasähnliche Zelluloseazetate.

Später haben sich in der Auffindung neuer Darstellungsmethoden für Azetylzellulose besonders folgende Firmen: Henkel, Dennemann & Kahle, Kunstseidenwerke und Acetatwerke in Sydowsaue bei Stettin,

[1]) Compt. rend. 7, [illegible]
[2]) Poggendorf Ann. 10, 320

[3]) Jahresber. d. Chem. 1864, 98.
[4]) D. R. P. 159[illegible]

Digitized by Google

Dr. L. Lederer, Chemische Fabrik in Selzhoch i. d. Oberpfalz, die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen und Knoll & Co. ebendaselbst.

Während die von Cross und Bevan und anderen Erfindern erhaltenen Azetylierungsprodukte anfangs allgemein als Tetraazetylzellulose aufgefaßt wurden, stellte A. Eichengrün fest, daß die zur Zeit bekannten chloroformlöslichen Azetylcellulosen als Triazetylcellulosen anzusehen sind. Diese Annahme fand später durch H. Ost[1]) ihre Bestätigung. Die Frage, ob sich zum Triazetylprodukte nur von der Zellulose selbst oder der hydroxylierten Zellulosen ableiten, ist noch nicht völlig geklärt. Nach Eichengrün[2]) existiert aber auch eine ganze Reihe von niedrigeren Azetylierungsstufen der Zellulose, die zwischen den Di- und Triazetaten liegen. Bei der Azetylierung können ferner die drei Azetylgruppen entweder im Zellulosemolekül je nach der angewandten Arbeitsweise in sehr verschiedenen Stellungen nebeneinander sein oder sie können durch teilweise Abspaltung der Säuremole und Wasseraufnahme oder Bildung innerer Anhydride Zwischenstufen entstehen. Obgleich diese Triazetylprodukte bei der chemischen Analyse keine wesentlichen Unterschiede aufweisen, sind sie in Bezug auf die Verhältnisse zu Lösungsmitteln und in ihrer Festigkeit erheblich voneinander verschieden.

Das zur Herstellung der Azetylzellulose dienende Ausgangsmaterial ist die Zellulose. Sie gelangt meist in Form von Baumwollabfällen aller Art, Papierzeug usw. zur Anwendung. Reine Holzfaser ist wegen ihrer geringeren Angreifbarkeit durch die Azetylierungsmittel ein Rohstoff nicht geeignet. Zur Azetylierung der Zellulose dient Essigsäure, es können auch Gemische Agnanen dann der Essigsäureanhydrid und das Azetylchlorid. Der Essigsäureanhydrid oder Acetanhydrid wurde bereits von den ersten Darstellern der Azetylzellulose benutzt und ist das noch heute fast ausschließlich in der Technik Verwendung findende Azetylierungsmittel. Es bildet eine farblose, 1852 von Gerhardt entdeckte Flüssigkeit von der Zusammensetzung $CH_3CO-O-COCH_3$, dem spezif. Gewicht 1,0799 bei 15° C. und dem Siedepunkt 137,4° C. Ihr Geruch erinnert an den der Essigsäure, ist jedoch weit stechender, ihr Dampf reizt die Augen heftig zu. In Wasser ist das Essigsäureanhydrid unlöslich, lässt sich damit allmählich unter starker Wärmetönung Essigsäure bildet. Durch Salzsäure wird es in Azetylchlorid und Essigsäure zerlegt. Die Darstellung des Azetanhydrids erfolgte früher durch Einwirkenlassen von Phosphoroxychlorid auf ein trockenes essigsaures Salz, z. B. Natriumazetat, wobei als Zwischenprodukt Azetylchlorid entsteht, das mit einer neuen Menge des Acetates Essigsäureanhydrid bildet. Die Reaktion kann durch nachstehende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$POCl_3 + 3CH_3COONa = NaPO_3 + 3CH_3COCl$$
$$3CH_3COCl + 3CH_3COONa = 3(CH_3CO)_2O + 3NaCl$$

Bequemer läßt sich der Essigsäureanhydrid nach Broughton durch Erhitzen von Bleiacetat mit Schwefelkohlenstoff auf 165° darstellen:

$$2(CH_3COO)_2Pb + CS_2 = (CH_3CO)_2O + COS + 2PbS$$

Weitere Darstellungsmethoden des Essigsäureanhydrids sind durch folgende Patente gegeben: D. R. P. 49569: Ueberleiten von Phosgen ($COCl_2$) über erhitzte essigsaure Salze; D. R. P. 63593: Einwirkenlassen von 1 Mol. Salicylylchlorid auf entwässertes essigsaures Salz (3 Mol. bei Salzen mit einwertigem, 2 Mol. bei Salzen mit zweiwertigem Metall); D. R. P. 210805: Einwirkung von schwefeliger Säure auf Acetate, wodurch Verbindungen dieser mit schwefeliger Säure entstehen, die bei weiterer Einwirkung von Chlor Essigsäureanhydrid liefern; D. R. P. 222235: Gemische von Azetaten mit Schwefel werden bei niedriger Temperatur mit Chlor behandelt, zweckmäßig wird die Mischung vorher auf −24° C. abgekühlt. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich: $CH_3COONa + S + 3Cl_2 = 6NaCl + Na_2SO_4 + 4(CH_3CO)_2O$.

Das andere Azetylierungsmittel ist das Azetylchlorid CH_3COCl. Auch dieses stellt eine in Wasser unlösliche, farblose an der Luft rauchende flüchtige Flüssigkeit von stechendem Geruch dar, die das spezif. Gewicht 1,1051 bei 20° C. und den Siedepunkt 50,9° zeigt und unter Salzsäureentwicklung leicht zersetzbar ist. Aus diesem Grunde wird das Azetylchlorid nur wenig als Azetylierungsmittel bei der Herstellung der Zellulose-azetate angewendet. Seine Gewinnung erfolgt durch Erwärmen von 9 Teilen Eisessig mit 6 Teilen Phosphortrichlorid nach der Gleichung $3CH_3COOH + 2PCl_3 = 3CH_3COCl + 3HCl + P_2O_3$ und hält gar durch Einleiten von Chlorgas unter Kühlung in ein Gemisch von Essigsäure und Schwefelblüten bei nur Sättigung darauffolgenden Destillation und Rektifizieren des erhaltenen Produktes. An Stelle der Essigsäure können auch vorteilhaft essigsaure Salze verwendet werden. Folgende Gleichungen veranschaulichen den hierbei stattfindenden Vorgang:

$$SCl_2 + 2CH_3COOH = 2CH_3COCl + 2HCl + SO_2$$
$$SCl_2 + 2CH_3COONa = 2CH_3COCl + 2NaCl + SO_2$$

Außer den genannten Azetylierungsmitteln werden zur Zellulosezetatherstellung noch Kondensationsmittel oder Kontaktsubstanzen benutzt, welche die Reaktion begünstigen. Ohne diese Zusatzstoffe geht der Azetylierungsprozeß nur mühsam oder gar nicht von statten. Als derartige Kontaktkörper dienen z. B. Schwefelsäure, Benzolsulfosäure, Benzolsulfosäure, Phenolsulfosäure, die drei Chloressigsäuren, Dimethylsulfat, Phosphorsäure usw.

Bei den Zusammenbringen von Zellulose, Azetylierungs- und Kondensationsmittel z. B. Schwefelsäure, tritt alsbald eine sehr lebhafte Reaktion ein, die von starker Wärmetönung begleitet ist. Letztere kann bei nicht richtig gelenkter Fabrikation unter Umständen nachteilige Wirkungen hervorrufen, indem bei hoher Temperatur leicht Zersetzungs- oder wertlose Produkte entstehen können. Es ist daher von großer Wichtigkeit, durch geeignete Kühlung für die richtige Temperatur der Reaktionsmasse Sorge zu tragen. Am günstigsten hat sich eine etwas über Zimmertemperatur liegende Temperatur erwiesen. Der Zusatz der Azetylierungsflüssigkeit soll möglichst langsam und in kleinen Portionen zur Zellulose erfolgen, wobei das Gemisch zweckmäßig ständig gerührt wird. Ein anderes Mittel, den Azetylierungsprozeß bei möglichst niedrigen Temperatur günstig verlaufen zu lassen, besteht in dem Zusatz von bestimmten Verdünnungsmitteln, z. B. Eisessig, Toluol, Nitrobenzol, Benzylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff u. a. zu den Azetylierungsgemischen. Die erfolgte Bildung des Endproduktes wird durch wiederholte Entnahme von Proben während des Herstellungsprozesses erkannt, alsdann wird die Reaktionsmasse durch Zusatz einer größeren Menge Wasser unterbrochen. Das Endprodukt ist je nach der Art der angewandten Verfahren und Verdünnungsmittel von verschiedenen Eigenschaften. Wurde z. B. Essigsäure als Verdünnungsmittel benutzt, so fällt durch Wasser eine Azetylzellulose von sandigem und krümeligem Aussehen aus. Außer Wasser können auch andere Flüssigkeiten als Fällungsmittel Gebrauch finden, in denen die Azetylzellulosen unlöslich sind, z. B. Stoffe und z. B. Alkohol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, ferner zugleich als Neutralisationsmittel für freie Säuren geeignete Stoffe, wie Ammoniumkarbonat

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 20 (1906), 993.
[2]) Ebenda, 1306.

Digitized by Google

und Anilin. Ist die Anwendung von solchen Neutralisationsmitteln nicht vorgesehen, so muß das Endprodukt von anhaftender Säure durch wiederholtes Auswaschen und Pressen befreit werden. Es stellt nach dem hierauf noch vorzunehmenden Trocknen bei möglichst niedrigerer Temperatur die Handelsware vor.

Unter den Herstellungsverfahren der Zelluloseazetate liegt bereits eine reichhaltige Patentliteratur vor. Die wesentlichsten Verbesserungen, die der Fabrikation jener Produkte bestehen in folgendem: Direkte Verwertung der Reaktionsmasse ohne Auswaschen oder Fällen (D. R. P. 180666 und 180667). Verbilligung bei der Anwendung der Azetylierungs- und Verdünnungsmittel, indem jene, z. B. Essigsäureanhydrid, bei einem Verfahren wiedergewonnen werden können (Franz. Patent 371456); Gewinnung von Azetylzelluloseen, welche die Struktur und Widerstandsfähigkeit der ursprünglich verwandten Zellulose beibehalten (D. R. P. 200916, 224330; Franz. Pat. 374370); Verwendung von Neutralsalzen oder Monosalzen flüchtiger Mineralsäuren im Stadium der schädlichen Nachwirkungen erzeugenden Schwefelsäure (Franz. Pat. 373944); Verwertung neuer Lösungsmittel von wesentlich niedrigerem Siedepunkt (Engl. Pat. 16932/1910; Amer. Pat. 972464).

Das nach dem einen oder anderen Verfahren erzeugte Zelluloseazetat ist in seinen Eigenschaften oft nicht verschieden, es bildet keinen chemisch einheitlichen Körper, sondern stets Gemische verschiedener Azetylierungsprodukte der Zellulose, die jene entweder gleichzeitig nebeneinander entstehen oder erst allmählich durch Uebergänge von der einen zur anderen Art gebildet werden. So treten z. B. bei niedriger Temperatur und kurzer Einwirkungsdauer des Azetylierungsmittels anfangs in Wasser löslich, später wasserunlöslich, aber nicht lösliche, zuletzt chloroformlösliche Produkte auf. Die in den Handel gelangende, meist chloroformlösliche Azetylzellulose stellt gewöhnlich eine gelbgrüne bis gelblichweiße, krümelige, lockere Masse dar, die außer in Chloroform noch beständig in Azetylentetrachlorid (Tetrachloräthan) nach D. R. P. 175379, Isoform in Di- und Epichlorhydrin, Anthylenchlorhydrin, Pyridin, Eisessig, Phenol, Buchenteerkreosot, Aethylbenzoat, Methylrhodanid in einer Mischung von Alkohol und Dichloräthylen (Engl. Pat. 16933 v. 1910), Methylformiat (Amer. Pat. 972464), Ameisensäure (D. R. P. 237718) und anderen Stoffen löslich ist. Eine andere Handelssorte, meist in Gestalt eines feinen weißen Pulvers, bildet die in Azetonen lösliche Azetylzellulose. Sie löst sich außerdem in Aceton, besonders auch in Methyläthylketon, Di- und Epichlorhydrin, Nitromethan (D. R. P. 201807), Methylrhodanid, Pyridin u. a. Stoffen. Ihre Herstellung erfolgt beispielsweise nach dem Amer. Pat. 838350 v. G. W. Miles in der Weise, daß eine Oxydation der Zellulose während und selbst vor der Azetylierung vermieden wird. Es wird Essigsäureanhydrid mit trockener Zellulose in Gegenwart von Schwefelsäure als Kondensationsmittel zusammengebracht. Wenn das Zelluloseazetat sich gebildet hat und noch in Lösung befindlich ist, wird etwas Wasser, angefähr 10%, jedoch nur soviel, als notwendig ist, um eine vollständige Fällung zu erhalten, zugesetzt, um eine leichte Hydrolysation hervorzurufen. Nach einiger Zeit ist diese beendet, worauf das Produkt mit einer großen Menge Wasser gefällt, alsdann gut ausgewaschen, ausgepreßt und getrocknet wird. Das entstandene Erzeugnis ist in Aceton von 99,5% völlig löslich.

Alkohollösliche Azetylzelluloseen werden nach Patenten der Elberfelder Farbenfabriken, z. B. D. R. P. 185837, hergestellt und als Träger lichtempfindlicher Schichten für photographische Zwecke empfohlen. Wasserlösliche Azetate hydrolisierter Zelluloseen sind z. B. nach D. R. P. 2224[illegible] gewinnbar. Derartige Produkte lösen sich auch in Glyzerin.

Die bemerkenswertesten Eigenschaften der Azetylzellulose sind ihre Unempfindlichkeit gegen Wasser, die sie für die Verwendung als künstliche Textilfaser in hervorragendem Maße brauchbar macht. Weiterhin ist sie vermöge ihrer hohen Dielektrizitätskonstante als Isoliermaterial für die Elektrotechnik ganz ausgezeichnet geeignet. Sie übertrifft als solches den Kautschuk und die Guttapercha. Die Dielektrizitätskonstante ist von A. Campbell[1]) zu 4,7 für lufttrockenes, zu 3,9 für getrocknetes Zelluloseazetat, bezogen auf Luft = 1, ermittelt worden. Eine andere wertvolle Eigenschaft besitzt die Azetylzellulose in der etwa zwischen Zelluloid und Leder liegenden Weichheit, großen Geschmeidigkeit und Biegsamkeit, die zugleich vorhandener Festigkeit, sowie in der Fähigkeit außerordentlich dünne, durchsichtige Häutchen bilden zu können. Von den Zelluloidfolien unterscheiden sich die aus Azetylzellulose gefertigten Folien dadurch, daß letztere nur schwer entflammbar sind, sich erst direkt in der Flamme entzünden lassen, dann zwar verbrennen, aber nach Entfernung aus der Flamme von selbst erlöschen, während Zelluloid unter gleichen Bedingungen weiterbrennt. Der Verbrennungsrückstand ist bei Azetylzellulose eine eneret klebrige Masse, die später hart wird und harzige Beschaffenheit zeigt, bei Zelluloid hingegen eine krümelige, trockene Masse.

Gegen chemische Einflüsse ist die Azetylzellulose bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, Temperaturen bis zu etwa 150° C widersteht sie ziemlich lange, dagegen wirken überhitzter Wasserdampf, Säuren und Alkalien bei erhöhter Temperatur zersetzend unter Abspaltung von Essigsäure. Ein wichtiger Eigenschaft, die nur die in manncher Hinsicht ähnlichen jedoch explosiven Nitrozelluloseen zukommt, das leichte Glimmerungsvermögen, besaß die Azetylzellulose bisher nicht. Erst durch diesseitkurzem von A. Eichengrün unternommenen Versuche wurde ein neuer Weg zur Herstellung von Zelluloseazetatlösungen gefunden, die selbst in relativ geringer Konzentration leicht gelatinieren und zur Erzeugung plastischer Massen hervorragend geeignet sind.

Das angeblich mit vielen Schwierigkeiten verbundene Färben der Zelluloseazetatfäden läßt sich nach mehreren, in letzter Zeit erteilten Patenten leicht bewerkstelligen. Nach dem Verfahren des Ahn-Ges. für Anilinfarbenindustrie (D. R. P. 193155) gelingen z. B. Teerfarbstoffe in einem mit Aceton, Eisessig oder Methyläthylketon versetzten Bade zur Verwendung. Im D. R. P. 198008 wird die Eigenschaft der Azetylzellulose, Amine oder Phenole aufzunehmen, zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser benutzt. Beispielsweise werden Kunstfäden aus Zelluloseazetat drei Stunden in einer 2%igen wässrigen Anilinlösung digeriert, hierauf kurz mit Wasser gespült und etwa drei Minuten in einer 2%igen eingesäuerten Nitritlösung diazotiert. Die so behandelten Kunstfäden geben mit Anilin in bekannter Weise Anilingelb, mit β-Naphtholnatriumlösung Sudan I, mit Kaliumbichromat Anilinschwarz. Ein anderes Verfahren zur Herstellung von gefärbten azidylierten Zelluloseanerveten ist durch D. R. P. 237210 geschützt. Zellulose oder deren Umwandlungsprodukte, wie z. B. Hydro- oder Oxyzellulose, werden eneret gefärbt und darauf der Azetylierung unterworfen. Als Farbstoffe kommen besonders Algolfarben, Indanthrenfarben und Schwefelfarbstoffe in Betracht.

Aus der Reihe der wissenschaftlichen Untersuchungen über die Azetylzellulosen mögen nur die folgenden herausgegriffen sein. Cross, Bevan und Beadle beschrieben[2]) eine neue Klasse von Zellulose-estern, die sie als Zellulose-Azetosulfate bezeich-

[1]) Proc. roy. Soc. 1906, 194.
[2]) Ber. D. chem. Ges. 38 (1905), 1884.

neten. Sie werden erhalten, wenn man die übliche Acetylierung bei Gegenwart von etwas mehr Schwefelsäure vornimmt. Die entstehenden Verbindungen sind salzartig wasserlöslich, ebenso alkoholunlöslich, dann alkohollöslich und nunmehr unlöslich, dafür aber wieder alkoholunlöslich. — C. Hausmann[1]) stellte Versuche über das Verhalten von Acetylcellulose zu Salpetersäure an. Es wurden hierbei Produkte erhalten, die Nitrogruppen enthielten und einen Stickstoffgehalt bis zu 11,5% zeigten. — Das Reduktionsvermögen der Verseifungsprodukte einer größeren Reihe, nach den verschiedensten Verfahren gewonnenen Azetylzellulosen prüfte C. G. Schwalbe[2]). Die Ergebnisse sind kurz folgende: Die Vorlehren zur Herstellung von Zellulose-azetaten nach Lederer und Fr. Bayer & Co. sind, ihrem chemischen Mechanismus nach identisch, da die Werte für die Reduktionskraft der Verseifungsprodukte aus Azetylzellulosen nach Bayer und Lederer unter sich annähernd gleich sind und auf mit den für typische Hydrozellulosen gefundenen übereinstimmen. Bei dem Azetylierungsverfahren nach Mark wurden aromatischer Sulfonsäuren (Phenol- oder Naphthalinsulfonsäure) wird deren azetylierende Wirkung durch Bildung freier Schwefelsäure erklärt. Bei den Verfahren von Knoll durch Einleitung der Acetylierung mittels neutraler Salze wird ebenfalls Hydrolyse durch Mineralsäure, die aus dem Neutralsalz entsteht, bewirkt. — Untersuchungen über die Acetylierung wurden von D. J. Liew[3]) ausgeführt. Dieser Autor prüfte die Wirkung des von Cross, Bevan und Briggs vorgeschlagenen Azetylierungsmittels, bestehend aus 100 g Essigsäureanhydrid, 30 g Zinkchlorid und 100 g Eisessig. Zellulose reagiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 100—200% dieses Mittels unter Gewichtszunahme von 20—40% ein langsam und stetig fortschreitender Azetat. Bei 36stündigem Erwärmen von Zellulose mit der 5fachen Menge des genannten Azetylierungsmittels erfolgt völlige Lösung und Bildung von Zellulosetriazetat. — Ueber die Kolloidchemie der Acetylzellulose berichtete E. Knoevenagel in der Sitzung der Heidelberger chem. Gesellschaft am 17. Februar 1911. Während Triazetylzellulose von reinem Wasser unmeßbar gequollen wird, findet durch sehr dünne Gemenge organischer Flüssigkeiten und durch Lösungen organischer und anorganischer Stoffe in Wasser eine unterschieden stärkere Quellung statt. Weiterhin wurde gezeigt, daß die Aufnahme von Farbstoffen nahezu proportional den Quellungsgraden ist. Bezüglich der Verseifung der Azetylzellulose durch wässrige Alkalien wurde festgestellt, daß jene dem Quellungsgrade entsprechend recht oder weniger rasch vor sich geht, indem sie bei stark gequollenen Azetylzellulosen durch $\frac{n}{2}$-Kalilauge schon bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden quantitativ verläuft. Auf diese Tatsache läßt sich eine Methode zur Bestimmung der Acetylzahl in den Azetylzellulosen gründen.

In analoger Weise, wie die Zellulose-azetate hergestellt werden können, auch Zellulose-ester homologer Fettsäuren gewonnen werden. Wird z. B. der Essigsäureanhydrid durch Propionsäure — oder Buttersäureanhydrid ersetzt, so resultieren Zellulosepropionate (Propionylzellulosen) oder Zellulosebutyrate (Butyrylzellulosen). Solche Ester (Propionsäureester) können beispielsweise nach dem Franz. Pat. 368738 hergestellt werden, indem 2,5 Teile Zellulose, 8 Teile Monochloressigsäure und 8 Teile Propionsäureanhydrid in Reaktion gebracht werden. Die entstandenen Produkte ist in Methyläthylketon, Essigester, Benzol, Xylol löslich und geht mit warmem Alkohol in den Kälte gelatinierende Lösungen. Aehnlich verhält sich der in entsprechender Weise zu gewinnende Zellulosebuttersäureester. In der Patentschrift D. R.-P. 206950 finden sich u. a. einige Beispiele betreffend die Herstellung von Propionyl- bzw. Butyrylzellulose. Man läßt die betreffenden Säureanhydride bei Gegenwart von Neutralsalzen auf Zellulose einwirken, man trägt z. B. 1 Teil Zellulose (Watte) in ein Gemisch von 5 Teilen Propionsäureanhydrid und 5 Teilen Eisessig mit 0,2 Teilen Ammoniumsulfat ein, erhitzt das Ganze auf etwa 70° C. Es bildet sich nach einiger Zeit eine klare Lösung der Propionylzellulose. Die Ester dieser höheren Fettsäuren zeichnen sich durch größere Löslichkeit und Geschmeidigkeit vor dem Zellulosenitrat aus, stehen ihm im Preise erheblich höher als jenem und besitzen außerdem noch die edle Eigenschaft, den sehr unangenehmen und kratzenden Geruch der betreffenden höheren Fettsäuren abstoßen zu lassen.

Während die Zellulosester jener höheren Fettsäuren bereits in älteren Patentschriften erwähnt wurden, ist merkwürdigerweise den Zellulosestern der niederen Fettsäure, der Ameisensäure (Zellulosemonoformiate oder Formylzellulosen) erst in den letzten Jahren eine größere Aufmerksamkeit geschenkt worden. Außer einigen theoretischen Arbeiten hierüber von denen diejenige von E. Berl und W. Smith jun.[1]) hervorgehoben zu werden verdient, ist besonders die Patentliteratur mit Vorschlägen zur Herstellung dieser Zellulosester nach zurechen. Nachstehend soll der wesentliche Inhalt einiger hierzu brauchbarer Patente wiedergegeben werden. Nach den ersten patentierten Verfahren D. R. P. 189836 und 189837 von 1906 gewinnt die J. B. Bemberg A.-G. Zellulose-formiate durch Behandeln von Zellulose bei Gegenwart von Schwefelsäure oder besser von gasförmiger Salzsäure mit Ameisensäure, bei Anwendung von Salzsäure wird ein Zerfall der Zellulosemoleküle vermieden, der bei Benutzung von Schwefelsäure schon nach kurzer Zeit eintritt. Die Nitritfabrik A.-G. in Köpenick verfährt nach den D. R. P. 219162 und 219163 derart, daß Zellulose in Schwefelsäure von etwa 55° Bé. gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt, ausgewaschen und in Ameisensäure gelöst wird. Die Anwendung der Schwefelsäure kann auch umgangen werden, wenn man Zellulosen in Mischungen von Ameisensäure und Zinkchlorid auflöst. Die entstehenden Zellulose-formiate und Gemische von Mono-, Di-, und Triformiat. Hydrozellulosen, die bei der Kunstseidenfabrikation abfallen, mittels konzentrierter Ameisensäure direkt zu formylieren empfiehlt die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. in D. R.-P. 233589.

Eine weitere Gruppe von Zellulosestern, mit karbocyklischem Kern, sind die Arylsulfonsäurezellulosesester. Sie werden nach D. R. P. 200334 dadurch gewonnen, daß man ein alkoholische, hydratisierte Zellulose, die z. B. aus Baumwolle, Papierzeug usw. durch Behandlung mit Zinkchlorid und Salzsäure oder mit Kupferoxydammoniak hergestellt wird, Arylsulfochlorid einwirken läßt. Das in der Patentschrift als Beispiel angeführte Paratoluolsulfonsäurezellulosetriester bildet ein weißes, amorphes Pulver, das in Benzol, Chloroform, Epichlorhydrin und Essigester löslich ist und nach dem Verdunsten der Lösungsmittel ein durchsichtiges klares Häutchen liefert. (Forts. folgt.)

[1]) Chem.-Ztg. 39 (1915) 467.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 23 (1910) 433—441.
[3]) Chem.-Ztg. 32 (1908) 765—66.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 903.

Ueber Terpentinölersatzmittel.

Von Prof. Max Gottlieb in Würzburg.

Bekanntlich vermag die Produktion des natürlichen Terpentinöles den stets wachsenden Ansprüchen der Lack- und Farbenindustrie schon längst nicht mehr zu genügen. Es sind deshalb — in erster Linie aus dem genannten Grunde — in letzter Zeit eine Reihe von Surrogaten in den Handel gebracht worden, welche dazu dienen sollen, natürliches Terpentinöl zu ersetzen. In chemischer Beziehung stellt das Terpentinöl ein Gemenge dar, welches hauptsächlich aus verschiedenen Arten von Pinenen besteht. Letztere sind Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$; sie besitzen ein spezifisches Gewicht von 0.85 bis 0.87 und sieden bei 155 bis 160° C. Die im Handel befindlichen Terpentinölsurrogate sind hauptsächlich Destillate, welche man aus geeigneten Petroleumsorten gewinnt. Die reinen Benzindestillate (Petroleumbenzine) werden nicht selten mit Benzol (Steinkohlenteerbenzin) verschnitten. Es kommen aber auch noch Destillationsprodukte von solchen aus Steinkohlen, Braunkohlen und bituminösen Schiefern erzeugt worden. Bei der Herstellung von Terpentinölersatzmitteln werden in den meisten Fällen behufs annähernder Erreichung der dem Terpentinöl eigenen Dichte die Destillate miteinander gemischt. In chemischer Beziehung unterscheiden sich, wie schon eine einfache Darlegungen ersichtlich ist, die Terpentinölsurrogate dadurch von den Terpentinölen (einschließlich des Kiefernöles und der Harzdestillate), daß sie hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe (gewöhnlich Benzine genannt) und aus sogenannten cyklischen Kohlenwasserstoffen (bezw. deren Abkömmlingen)[1]) bestehen. Petroleum (in seinen verschiedenen Sorten) und in minderem Maßstabe Steinkohlenteer sind die ursprünglichen Materialien, welche man zur Erzeugung von Terpentinölersatz verwendet. Die Fabrikanten der Terpentinölsurrogate (Petroldestillate, Benzole) sind im allgemeinen nur darauf bedacht, die technischen Eigenschaften des Terpentinöles (Lösungsfähigkeit, Trocknungszeit usw.) nachzuahmen, sie haben darauf Verzicht geleistet, dem Ersatzprodukt eine ähnliche chemische Zusammensetzung zu geben wie sie das Terpentinöl besitzt. Nicht selten fügt man den Terpentinölsurrogaten einen gewissen Prozentsatz echtes Terpentinöl bei; infolge des Zusatzes des letzteren tritt dann auch eine bleichende Wirkung ein und der sogenannte Nachdunkeln der mit Ersatzmitteln verdünnten Lackprodukte wird aufgehoben. Außer den Petroldestillaten kommen im Handel mitunter Terpentinölsurrogate auf, welche aus Kiefernölen und Harzdestillaten bestehen. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung dieser Präparate ist zu bemerken, daß sie ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe (Pinene) enthalten. A. Pauli und Seel (Paris)[2]) gewinnen sogenanntes synthetisches Terpentinöl durch intensivere Ausnützung des natürlichen Rohstoffes. Er besitzt zur Zeit die Harze (von Pinus maritima, Strandkiefer), welche das natürliche (französische) Terpentinöl liefern; es sollen jedoch auch andere Fichtenharze (Kolophonium) verwendet werden können. Während jedoch die Ausbeute an natürlichem Terpentinöl bisher nur 3 bis 12% beträgt, werden bei dem neuen Verfahren 85% des Materials ausgenützt. Das natürliche Terpentinöl enthält nur diejenigen Pinengruppen, welche sich in fertiger Form im Harz vorfinden, während das zurückbleibende Hartmetöl (nach Paul und Seel) noch Pinenkerne enthalten, die in eine Form übergeführt werden können, daß sie sich zu Pinenen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ vereinigen und auf die übliche Weise bei fraktionierter Destillation übergehen und sich verdünnen lassen. Die neue Methode ist eine synthetische, eine Umgruppierung der Moleküle bewirkt das Zusammentreten der gleichen Pinene, wie sie bei 155 bis 165° aus dem natürlichen Terpentin übergehen und das Terpentinöl bilden. Es können nach dem Paul-Seelschen Verfahren Produkte erzielt werden, welche ähnlich wie die Harzessenzen (Pineline) riechen, ein spez. Gewicht von ca. 0.835 (franz. Terpentinöl 0.864) aufweisen und in Bezug auf Lösungsfähigkeit, Trocknungskraft usw. den natürlichen Produkten im allgemeinen gleichkommen.

Von den gegenwärtig im Handel vorkommenden Terpentinölersatzmitteln sind zunächst diejenigen zu nennen, welche in der Hauptsache Destillate von amerikanischem (pennsylvanischem), russischem (Baku), österreichischem (galizischem), rumänischem und Borneo-Petroleum (Borneo-Naphtha) darstellen. Mitunter besteht ein Terpentinölersatz auch aus einer Fraktion des Steinkohlenteerdestillates. Hierher gehört das unter dem Namen „Schwerbenzol" oder „Solvent-Naphta" im Handel befindliche Produkt. Nicht selten werden (wie schon oben erwähnt wurde) die Petroldestillate mit Steinkohlenteerdestillaten verschnitten. Weniger kommen die Terpenkohlenwasserstoffe (Gemische) in Betracht. Terpentinöl, raffiniertes Kiefernöl, Kampheröl und verschiedene ätherische Oele sowie auch Mirbanöl (Nitrobenzol) und Terpinol werden in vielen Fällen den oben erwähnten Destillaten beigemischt; es dienen letztere Mittel nicht nur zu Parfümierungszwecken, sondern auch zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Surrogate. Es bestehen z. B. die sogenannten „Patentterpentinöle"[1]) größtenteils aus Benzin und einer geringen Menge Terpentinöl zur Verdeckung des Benzingeruches. Auch kommt im Handel unter der Bezeichnung „Terpeleum"[2]) vorkommender Terpentinölersatz enthält vorwiegend Mineralöldestillate und etwas Terpentinöl; diesem Surrogat riecht auch Benzin. Das mitunter als Zusatz verwendete Kampheröl besteht — nach H. Jaubide — aus einem Gemisch von zwei Terpenen mit Kampher und Kampherogenol. Das eine der Terpene ist chemisch identisch mit dem Terebenten des französischen Terpentinöles und das andere sehr wahrscheinlich identisch mit dem Citren aus Zitronenöl. Das weiße Kampheröl (spez. Gewicht 0.890) stammt aus Japan; es wird nur zum Parfümieren von Terpentinölersatzmitteln benützt, wie schon früher bemerkt wurde. In den meisten Fällen gelingt es nicht, den Benzingeruch derart zu verdecken, daß er nicht mehr zu erkennen ist. Betreffs der oben genannten Schwerbenzole ist zu erwähnen, daß durch Einatmen dieser Produkte schwere Gesundheitsschädigungen, ja selbst Todesfälle[3]) verursacht werden können. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen ist Benzol überhaupt gefährlicher als Benzin. Wenn auch die Möglichkeit vorhanden, durch Mischung von Petroldestillaten mit geeigneten Steinkohlenteerdestillaten Präparate zu erzielen, welche brauchbare Terpentinölersatzmittel darstellen, so sollte doch aus hygienischen Erwägungen diese Art der Herstellung ausgeschaltet werden. Es dürfte hier noch anzuführen sein, daß Benzin (Petrolbenzin) — in kleineren Quantitäten eingeatmet — keine ernste Gesundheitsstörungen hervorruft. Gegenwärtig stellt man an ein dem Terpentinöl gleichwertiges Surrogat folgende Anforderungen:

[1]) Techn. Mitteilungen für Malerei XXVIII. 7. p. 69.

[2]) G. Rona: Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 1904, Hf.

[1]) E. Scheiber (Hamburg): siehe Gewerbeinspektion 1910).

[2]) Seifens. Ztg. 1910, Nr. 68, p. 1393.

[3]) Zeitschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm., Bd. 10, H. 7.

Digitized by Google

1. Völlige oder nahezu völlige Farblosigkeit, damit die Färbung der Lacke nicht nachteilig beeinflußt wird;
2. gleichmäßige, nicht zu rapide Verdunstungsfähigkeit;
3. nicht größere Entzündungsgefährlichkeit wie Terpentinöl;
4. möglichst geringer Geruch bzw. nicht unangenehmer Geruch;
5. Geheimhaltung;
6. im ganzen gleich gute Lösungsfähigkeit wie Terpentinöl;
7. nicht zu niedriges spezifisches Gewicht.

Vorliegendes Anforderungen sucht die deutsche Industrie nach Möglichkeit nachzukommen.

Mit Ausnahme des höher erwähnten Terpentinölersatzes, der sich bei der Prüfung als „Solvent Naphtha" oder „Schwerbenzol" erwies und eine gelbliche Färbung hatte, waren alle untersuchten Terpentinölersatzmittel (unter anderem Dipentin der Deutsch-Amerikan. Petroleum-Gesellschaft in Hamburg und Nürnberg, Maiköl oder japanischer Terpentinölersatz von Gustav Roth, chem. Fabrik in Wandsbek, Sangajol der Sangajolwerke in Düsseldorf-Reisholz, Terpentinölersatz I und II von Dr. Lippert, Lackfabrik in Halle a. S., Patent-Terpentinöl v. L. Brunni & Co. in Liverpool, Turpinson,[1]) Terpinzane[2]) usw.) wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeiten. Die Färbung der Lacke wird bei Verwendung solcher Surrogate nicht beeinträchtigt.

In manchen Kreisen hegt man die Ansicht, daß Lacke, zu deren Verdünnung bzw. Herstellung man Terpentinölersatzmittel (Maiköl, Sangajol, Dipentin etc.) verwendet, nach einiger Zeit einen dunkleren Färbung annehmen. Auf Grund einer Reihe von Versuchen, welche ich mit geeigneten Lackmischungen bezw. Verdünnungen ausführte, kann konstatiert werden, daß dies nicht der Fall ist. Bezüglich des Sangajols wurde dies eingehend besprochen. Hinsichtlich der Verdunstungsfähigkeit entsprachen die untersuchten Terpentinölersatzmittel — im Vergleich mit Terpentinöl — im allgemeinen den Anforderungen. Sie verdampften meist ganz gleichmäßig und recht rapid auf mattem Glas bis zum Rückstand. Es verflüchtigte sich z. B. Sangajol (Test 21°) und Terpentinölersatz II am raschesten; sie brauchten etwa die gleiche Zeit, dann folgen in Bezug auf Verdunstungsfähigkeit (mit im ganzen geringen Zeitdifferenzen) Terpentinölersatz I, Dipentin, Maiköl oder japanischer Terpentinölersatz, Sangajol (Test 30°) und Terpenöl bester Qualität. Da die Ersatzmittel bei der Verdampfung auf Papier keine Fettrand und keinen Fleck hinterließen, so waren sie frei von fettigen und öligen Bestandteilen. Bei Verdampfungsversuchen, die mit Terpenöl und mit Kienöl ausgeführt wurden, fand man, daß sich beide in kleinen, offenen Schalen in drei Tagen verflüchtigten und daher verhinderten; die verharzen Rückstand wie bei Kienöl größer wie bei Terpentinöl.[4]) Wenn eine Terpenkohlenwasserstoffe (Gemische), die auch als Ersatzmittel für Terpentinöl dienen sollen, in dünnen Schichten auf Glasplatten ausgegossen und verdampfen läßt, so verhalten sie sich ähnlich wie Terpentinöl bezw. Kienöl. Beim Verdunsten in offener Schale hinterläßt altes Terpentinöl einen sehr erheblichen Rückstand (mitunter fast 30%); Fichtenöl gibt sogar über 30% an. Die als Ersatz für Terpentinöl im Handel vorkommenden Produkte sind solchem altem Terpentinöl bedeutend überlegen. Die harzigen und klebenden Rückstände blieben bei Verwendung eines alten Terpentinöls im Lacke und es kann dann das Trocknen des Lackes nicht in normaler Zeit und Weise erfolgen.

[1]) Seifens. Ztg. 1910, Nr. 48.
[2]) Ute. Seifens. Ztg. 1910.
[3]) Techn. Mitteilg. f. Malerei.
[4]) Vergleichende Analysen Surrogatfreier Leinölfirnisse, Wien, A. Hartleben's Verlag.

Bezüglich der Feuergefährlichkeit der im Handel befindlichen Terpentinölersatzmittel dürfte zu annehmen sein, daß sie im großen den jetzt geltenden Anforderungen entsprechen. Es besitzt z. B. das Destillat der Burmanphtha, welches als „Sangajol 30" im Handel erhältlich ist, einen Flammpunkt von 30° C., Terpentinölersatz I und II (Dr. Lippert, Halle a. S.)[1] weisen Entflammungspunkte zwischen 30 und 31° C. auf; „Maiköl oder japanischer Terpentinölersatz" (G. Roth, Wandsbek-Hamburg) besitzt einen Flammpunkt, der zwischen 32 und 33° C. liegt. Die Flammpunkte dieser Surrogate kommen denen der echten Terpentinöle (amerikanisches oder französisches) sehr nahe, denn letzteren weisen Flammpunkte von 33° C. und 35,5° C. auf.

Ein Ersatzmittel für Terpentinöl, dessen Flammpunkt (Test) unter 21° liegt, können wir offener Schale mittels eines Zündhölzchens sofort entzünden. Es ergab sich, daß alle geprüften Terpenöl-Surrogate mit einer zur Entflammung gebrachten Zündholzflamme, wenn durch die Flamme den Zündhölzern die Temperatur entsprechend erhöht war.

Hinsichtlich der Siedegrenzen sollen die Surrogate den Terpentinölen möglichst nahekommen. Die Siedepunkte der Terpentinöle liegen im allgemeinen zwischen 155 und 180° C.; es könnten jedoch die meisten der geprüften Terpenölsorten schon bei einer Temperatur von 155 bis 162° C. zum Sieden gebracht werden. Von den Terpentinölersatzmitteln entsprechen eine solche, deren Siedegrenzen sich innerhalb engere Grenzen (von 130 bis ca. 185° bezw. 190°) bewegen, den Anforderungen der Praxis. Nur einer der geprüften Terpenöl-Surrogate begann schon bei ca. 120° zu sieden und bei 130° zu destillieren, bei den anderen lag die obere Siedegrenze höher. Die Siedegrenzen liegen z. B. bei Sangajol (Test 21°) zwischen 130° und ca. 170° C., bei Terpentinölersatz I zwischen 137° und 163°, bei Terpentinölersatz II zwischen 139° und 181° C., bei Dipentin zwischen 140° C. und 190° C., bei Sangajol (Test 30°) zwischen ca. 145° C. und 185° C., bei Maiköl oder japanischem Terpentinölersatz zwischen ca. 145° und 190° C. Die Differenz der oberen Siedegrenze beträgt zwischen Terpentinöl und a) Sangajol (21 Test) 25° C., b) Terpentinölersatz I und II (Dr. Lippert, Halle a. S.) 18° bezw. 16° C., c) Dipentin 15° C., d) Sangajol (30 Test) 10° C. und e) Maiköl (G. Roth, Wandsbek) 10° C. Alle vorgenannten Surrogate entsprechen den Anforderungen.

Die Terpentinöl-Ersatzmittel, welche Petroldestillate etc. sind, riechen mehr oder minder benzolartig, der mancher macht sich daneben ein schwacher nugenartiger, wie Terpentinöl und andere arbonische Oele, nur minder Geruch bemerkbar. Surrogate, welche Terpenkohlenwasserstoffe (Gemenge) darstellen, besitzen einen terpentinartigen Geruch. Ein direkt unangenehmer Geruch war bei keinem der geprüften Terpenöl-Surrogate wahrzunehmen. Nach dem Trocknen verschwand bei allen Ersatzmitteln der Geruch. Alle untersuchten Surrogate zeigten sehr den günstigsten Mineralöl-Fluorescenz; sie waren, wie man schon oben erwähnte — mit einer Ausnahme — wasserhell.

Eine wichtige Eigenschaft eines guten Terpentinölersatzes ist die Lösungsfähigkeit. Von Spörlé[1]) wurden schon vor mehreren Jahren durch eingehende praktische Versuche festgestellt, daß die einzelnen Petroleumsorten hinsichtlich ihres Lösungsvermögens für Harze und Lacke ein außerordentlich verschiedenes Verhalten zeigen. Ihre Qualifikation zur Herstellung von Terpentinölsurrogaten wird bedingt durch ihren Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Je höher der Gehalt an letzteren ist, desto größer ist die Lösungsfähigkeit, je geringer die Prozentsatz, desto schlechter lösen sie. Auch anderweitig[2]) wird

[1]) Farben Ztg. 1906, Nr. 8.
[2]) Oil and Col. Tr. Journ. XXXIII, p. 637.

Google

nachgeführt, daß auch zu Terpentinölersatzmitteln am besten jene Petroleumsorten eignen, die reich an polymeren bzw. cyklischen Kohlenwasserstoffen sind. Nach Eibner [1]) besitzen die gesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffe eine große Lösungsfähigkeit für Harze. Für die Bereitung von Terpentinölersatzmitteln dürften sich deshalb extrahierte Erdöle (Baku, Borneo usw.), da sie einen großen Prozentsatz an zyklischen Kohlenwasserstoffen enthalten, sehr gut eignen. Erbner konstatierte, daß der als Terpentinölersatz geschätzte „Sangajol" [2]) welches durch Destillation aus Borneo-Petroleum gewonnen wird, um ein angeblich 40% an cyclischen Benzinen besteht, während 60% ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Im Kgl. Materialprüfungsamt in Großlichterfelde angestellte Versuche haben ergeben, daß „Sangajol" für Kopale und Kopallacke eine etwas größere Lösungsfähigkeit besitzt als Terpentinöl. Auch von anderer Seite (Wilhelmi [3]), Bottler [4]) wurde neuerdings konstatiert, daß „Sangajol" ein gutes Lösungsvermögen für Harze aufzuweisen hat. Von anderen Terpentinölsurrogaten, die in Bezug auf Lösungsfähigkeit für Harze geprüft wurden, dürfte das „Maikol" oder der „japanische Terpentinölersatz [5])" anzuführen sein, da auch von diesem Harze verhältnismäßig leicht gelöst werden. Wenn man an Stelle von Terpentinöl ungeeignete Ersatzmittel zum Verdünnen von Lacken verwendet, so scheiden sich aus letzteren — sozusagen bei längerem Stehenlassen — Harze aus (Ausflocken). Auch aus Lösungen von Sikkativen entziehen sich in solchen Fällen die gelösten Stoffe als Wunden. Kopallacke, welche nicht völlig ausgeschmolzenen Kopal enthalten, mit Terpentinöl verdünnt, so findet fast immer Ausscheidungen statt. Solche Fälle können sekundär auch beim Verdünnen dünnerer Lacke mit Terpentinölersatzmitteln eintreten. Um Anhalt darüber zu erhalten, wie sich die Terpentinölsurrogate beim Vermischen mit Lacken verhalten, werden einige feine Kopallacke und auch Dammarlacke mit Ersatzmitteln in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die Gemische nach längerem Stehenlassen geprüft. Es ergab sich, daß außer anderem Dipentin (D. A. P. G.), Maikol oder japanischer Terpentinölersatz (G. Roth, Wandsbek), Seegejol (Test 21%), Sangejol (Test 30%) [6]), Terpentinölersatz I und II (Lippert, Halle a. S.) mit den genannten Lacken ohne Ausscheidung gemischt werden können. Eine Ausscheidung (Ausflocken) fand nicht statt.

Bezüglich des spezifischen Gewichtes der Terpentinölsurrogate ist zunächst anzuführen, daß — nach den bisherigen Erfahrungen — im allgemeinen eine Dichte, welche nicht unter 0,8 herabgeht, als ausreichend erscheint. Das spezifische Gewicht des Terpentinöles (0,85 bis 0,87) erreichen nur solche Terpentinölersatzmittel, welche frei von Petroleumdestillaten sind und meist aus technisch reinen Terpenen hergestellt werden. So besitzt z. B. das aus technisch reinen Terpenen erzeugte Terpentinölsurrogat „Terpentix" eine Dichte von 0,862 bei 15° C und „Pinex Terpentinöl" (neben angeblichem Terpentinöl) eine solche von 0,864 bei 15° C [1]). Die spezifischen Gewichte der Destillate reiner Petroleumsorten (amerikanisch, russisch, österreichisch, Sarco-Petroleum), welche man am meisten zur Herstellung von Terpenölsurrogaten verwendet, schwanken — nach zahlreichen Feststellungen — zwischen 0,770 und 0,8165 (nicht 0,750 und 0,840, wie Spons angibt). Terpentinölersatz wird hauptsächlich durch Vermischen von Petroleumdestillaten hergestellt; in vielen Fällen fügt man dem Gemisch einen gewissen Prozentsatz Terpentinöl, raffiniertes Kienöl usw. bei, wie schon früher angegeben wurde. Wenn nur Petroleumdestillate miteinander gemischt werden, so läßt sich das spezifische Gewicht des Terpentinöles (0,857) nicht erreichen. Die Lackfabriken können Terpentinölersatz aus Mineralöl nur innerhalb einer gewissen Grenze sollfrei beziehen. Ueber ein spezifisches Gewicht von 0,— 0,805 darf die sollfreibezogene Ware nicht aufweisen. Die deutsche Industrie ist zur Zeit bestrebt, bei der Reichsbehörde eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes auf 0,830 hinzuführen. Auf Grund folgender Uebersicht erscheint die Annahme berechtigt, daß die im Handel vorkommenden Terpentinölersatzmittel — aus Petroleumdestillaten — im allgemeinen eine spezifische Gewichte aufzuweisen haben, die zwischen 0,785 und 0,825 liegen.

Bezeichnung des Terpentinölersatzes	Spezif. Gewicht	Fabrikant
„Dipentin"	0,7843	Deutsche Ammoniak Produkten- und Gasanstalt.
„Sangajol 21"	0,8049	Sangajolwerke, Düsseldorf-Reisholz.
„Sangajol 30"	0,8013	„ „
„Terpentinum"	0,833	Dan Ott Company Ltd. in London.
„Maikol oder japanisch. Terpentinersatz"	0,8040	Gustav Roth, Chem. Fabrik in Wandsbek.
„Terpentinersatz I"	0,8117	Dr. Lippert, Lackfabrik in Halle a. S.
„Terpentinersatz II"	0,8125	„ „
„Terpentum"	0,8249	—

Bezüglich der Präparate „Terpentinersatz I und II" und „Terpelsen" ist zu bemerken, daß diese Surrogate vorwiegend aus Mineraldestillaten bestehen und außerdem einen gewissen Prozentsatz Terpentinöl enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß ein Terpentinölersatz die Dichte des Terpentinöles erreicht. Für die Anwendung in der Praxis genügt im allgemeinen das oben angegebene spezifische Gewicht. Ein besonderer Wert ist jedoch einzelnen Terpentinölersatzmitteln zuzuerkennen, deren spezifisches Gewicht nicht allzuweit unter die Dichte des Terpentinöles herabgeht.

[1]) Techn. Mitteilg. f. Malerei, XXVI, Nr. 16.
[2]) Sangajolwerke, Düsseldorf-Reisholz.
[3]) D. F. Wilhelmi, Fabrik chem. Produkte, Leipzig-Reudnitz.
[4]) Techn. Mitteilg. f. Malerei, XXVIII, Nr. 8.
[5]) Gustav Roth, Chem. Fabrik, Wandsbek-Hamburg.
[6]) Sangajolwerke in Düsseldorf-Reisholz.

[1]) Andés, Surrogate in der Lackfabrikation.

Ueber die Rückseitenfarbe des Linoleums.

Von Dipl.-Ing. Felix Felix in Bremen IV.

Die Rückseite des Linoleums wird von seltenen Ausnahmen abgesehen immer mit einem roten, weniger häufig mit einem hellgrünen Oelfarbenüberzug zum Schutze der Jute gegen die Einwirkung der etwa von dem Fußboden aufsteigenden Feuchtigkeit versehen, da die Jute die unangenehme Eigenschaft, im nassen Zustande leicht zu faulen und mürbe zu werden, besitzt [1]); es ist nämlich keine ungewöhnliche Erscheinung, daß Rohjuteballen, die in Ostindien usw. in nicht gehörig getrockneten

[1]) E. Fruet, Die Jute und ihre Verarbeitung, Bd. I, S. 69, 1888 und A. W. Hofmann, Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts, Bd. III, S. 66, 1877.

Digitized by Google

Maße zusammengepacht worden sind, beim Oeffnen und Auseinanderschlagen in Europa vollständig zu Pulver zerfallen[1]). Außerdem besitzt sie die ziemlich empfindliche Jutefaser, deren normaler Wassergehalt durchschnittlich 14% beträgt[2]), welcher sich jedoch in mit Wasserdampf gesättigter Luft auf 34,25% steigern kann, nebst gern mit Feuchtigkeit. Eine Zerstörung des Integrumdgewebes würde natürlich von einer bedeutenden Verminderung der Zusammenhaltes der Ware begleitet sein, daher war schon Walton Irrtümlich auf Verhindrung solchen Zufalls bedacht. Bereits im Jahre 1863 gab er in seiner britischen Patentschrift Nr. 1037 bekannt, dass er das Grundgewebe mit einer Mischung, deren wesentlichste Bestandteile Oele, oxydierte Oele, Kauri-Copal und Kolophonium enthielten, beströme und da sein damaliger Vorschlag sich recht gut bewährt hat, so finden wir, daß die genannten Materialien noch heute zu diesem Zwecke durchgehends verwendet werden, wie ein Blick auf die vorstehende Tabelle lehrt, welche

Kg	t	2.	3.	4.	5.	6.
Ablauföl (Saum)	192	300	300	90	160	270
Gemahlenes Walnußöl	114	—	—	—	100	—
Gekochtes Leinöl	—	—	—	60	—	
Kolophonium	36	100	60	60	60	90
Kauri-Copal	36	40	60	7,6	—	26
Farbenerster d. Druckerei	—	—	15	10	—	25
Mennige	70	150	75	37,5	60	70
Glätte	—	40	—	—	—	—
Harzsaures Mangan	—	—	—	—	—	6
Lackaats	—	—	—	6	—	-
Spanischbraun	—	100	—	—	—	—
Englischrot	186	—	45	50	35	60
Kreide	126	1000	300	155	600	610
Terpentinöl	6	—	25	—	—	—
Naphtha	268	—	—	—	100	—
Benzin	—	—	—	70	—	630

eine Sammlung von Rezepten umfaßt, die dem Vorschriften-schatze verschiedener Linoleumfabriken entnommen wurden, also nicht etwa Musterbeispiele darbieten. Als einen der auffallendsten Mängel erscheint der übermäßig hohe Prozentsatz an Mennige und Glätte; aber er ist dem Umstande zuzuschreiben, daß man keinen anderen Ersatz wußte, um das in großen Mengen gebrauchte Ablauföl, welches man bei der Linoleumfabrikation nach dem Altwaltonverfahren als längeres Nebenprodukt erhält, zum Trocknen zu bringen, ohne daß ein späteres Nachklebrigwerden zu befürchten wäre, welches bei den letzteren emmengrollten Linoleumbahnen unberechenbaren Schaden anrichten könnte. Wie schon früher erwähnt,[1]) besitzt das Ablauföl zu einem guten Teile aus dem Glyzerides der Oelsäure usw., weshalb sein nahezu Trocknen keine besonders überraschende Eigenschaft ist, und man kann es auch nicht gut entbehren, selbst wenn man dafür eine andere Verwendungsmöglichkeit hätte, indem man es vielleicht mit an Linoleumzement verkochte, weil es nämlich sehr zähflüssig ist und sich deshalb zur Röhrchenfarbe vorzüglich eignet, und welche nach ihrem Anfärben, obwohl sie noch ganz frisch ist, sofort mit schwarzen Stempelfarbe die Fabrikmarke des betreffenden Linoleumwerkes aufgedruckt werden muß, wenn es dann möglich ist, wenn die zuerst aufgebrachte Farbe beträchtlich konsistenter ist als die zweitfolgende. Man könnte nun glauben, mit Magnesiasalzen weit besser zum Ziele zu kommen als wie mit Bleiverbindungen, wie durch die Tatsache sofort eine Bestätigung finde, während der Ausführung dieses Vorhabens stehen aber in Kreisen der Linoleumfabrikanten verschiedene Vorurteile entgegen, denn erstens sieht man in der Mennige ein reaktiv bendes Prinzip, ohne sich davon Rechenschaft zu geben, daß sie größtenteils durch das Kolophonium und das sonst Oel in harzsaurem und anderen Salze umgewandelt wird und somit im angegebenen Sinne wenig wirksam man kann, und zweitens bei sich die Meinung eingewurzelt, die Magnesia zerfräße die Jute. In dieser Form ist die Behauptung, wie leicht einzusehen ist, unhaltbar, eher wie es häufig steckt hinter derjenigen praktischen Erfahrungen ein Körnchen Wahrheit. Magnesiasalze selbst sind, wenn sie nicht, wie das manchmal geschieht, in übergroßen Quantitäten benutzt werden, völlig unschädlich, haben aber die bekannte Eigenschaft, starkes Durchtrocknen zu verursachen, so daß die Jutefäden vielleicht mit der rekalandierten oder aufgepreßten Linoleumbahn verklebt werden, was selbstredend ein großer Vorteil ist, aber zur Folge hat, daß sie beim Biegen oder Brechen schwer nachgeben können und daher leichter durchzureißen sind. Das im Englischrot etwa befindliche basisch schwefelsaure Eisenoxyd[1]) hat hiermit nichts zu tun, wie Frechni[2]) mit die Erwähnung von sich im Trockenhause bildenden Schwefelwasserstoffdämpfen glauben machen will; denn bei der Zubereitung der Röckrestenfarben würden die letzteren gänzlich ersetzt werden.

Wie schon Walton 1863 angegeben hat, werden die für die Renhaustfarbe nötigen Ingredienzien in einem mit Dampf geheizten eisernen Kessel unter gehörigem Umrühren mehrere Stunden erhitzt, wobei man am besten verfährt, indem man zuerst die Oele und die Harze einträgt und verflüssigt und dann die festen Körper. Man kocht alles zusammen 6—8 Stunden bei 150—160° läßt erkalten und fügt nun der Lösungsmittel wie Naphta, Benzin und dergleichen hinzu, welches nicht fortsieden kann, weil ein Bleiernhalsgenöhler immer wieder für Verdichtung der entstehenden Dämpfe sorgt. Wenn man auf den Stempeln der Ware Vorzieht bisten kann, so entstehende Vorschrift Nr. 7 angebracht, die noch

Nr. 7

300	kg	Leinölfirnis
522	„	Kreide
96	„	Rot
96	„	Oxydbraun
6	„	Mennige
3	„	Harzsaures Mangan
35	„	Benzin

den Vorzug bietet, das Durchmischen der Materialien in kaltem Zustande vornehmen zu können. In England und Amerika benutzt man häufig an Stelle des Innengrundbehälters Lösungsmittel Wasser als Verteilungsmittel für die Oele und emulgiert sie durch Zusatz von Seife, Türkischrotöl usw., wovon Rezept Nr. 8 Zeugnis ablegt.

Nr. 8.

100	kg	Wasser
1,7	„	kalzinierte Soda
20	„	Kolophonium
2,4	„	Wollfett
65	„	Leinöl
0,3	„	Mangansborat
80	„	Kreide
27,5	„	Englischrot

Mitunter geht man noch einen Schritt weiter und sucht die teuren Oele gänzlich zu vermeiden, indem man Stärke,[3]) Leim[4]) Kasein, Tragant usw. als Bindemittel wählt, wie die Wasserfarbe Nr. 9 zeigt, bei der die Leimsubstanz infolge der Einwirkung von Chromalaun und doppelt chromsaurem Kali[5]) mit der Zeit auch ohne Belichtung

[1]) H. Gintz, Rohstoffe der Textilindustrie, S. 62, 1909.
[2]) E. Fröhl, Physikalische Eigenschaften der Jute, S. 23, 1888.
[3]) Kunststoffe I, S. 45 [16 I] und Chem. Revue über d. Harz- und Fettindustrie XVIII, S. 39 [VII].

[1]) F. Lüdtke, Die Malerfarben, S. 47, 1908.
[2]) H. Finkbeiner, Geschichte, Eigenschaften und Fabrikation des Linoleums, S. 29, 1886.
[3]) Britisches Patent Nr. 11[illegible]/1889 von J. Hyde.
[4]) Britisches Patent Nr. 9803/1889 von R. W. Johnson.
[5]) G. Kümmel, Photochemie, S. [illegible], 1908.

Digitized by Google

	Nr. 9	
150	kg	Wasser
7,5	„	Leim
1,5	„	Glyzerin
10,5	„	Chromalaun
11,75	„	Kaliumbichromat
0,2	„	β-Naphtolorange
15	„	Feinster Schlemmkreide
8	„	Feinster Englischrot

nicelich wird. Mit der Anwendung von Wasserrückstandsfarben geht gewöhnlich der Vorteil Hand in Hand, daß erstens dadurch die Ware nicht viel teurer gemacht wird, also schmiegsamer und biegsamer bleibt und sich ohne Terpentinöl usw. besser verlegen läßt und daß zweitens der Linoleum besser auf dem Fußboden aufzukleben ist, weil die Kitte auf den stets mit aufgeschmolzenen Farben leichter haften.

Die Herstellung wasserdichter und feuersicherer Stoffe durch Imprägnieren von Geweben.

I. Teil. Patentliteratur.

Zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch.

A. Das Wasserdichtmachen von Geweben.

Für die verschiedensten Zwecke braucht man wasserundurchlässige, also wasserdichte Textilstoffe. Zur Herstellung derartiger Stoffe imprägniert man die betreffenden Gewebe mit Substanzen, die an sich wasserunlöslich und bzw. wasserabstoßend wirken. Wie die nachfolgende Zusammenstellung der in und ausländischen Patentliteratur erkennen läßt, ist die Zahl der auf diesem Gebiete gemachten Vorschläge erheblich.

Als Imprägniermittel kommen Öle, Fette, Harze, Kautschuk, Guttapercha, Balata oder dgl., Paraffine, Stearine und endlich Metallseifenlösungen, die auf die Faser unlösliche Niederschläge zu geben vermögen, in Frage.

1. Die Imprägnierung von Geweben mit Ölen, Fetten und Harzen.

Außerordentlich einfach ist das Verfahren der britischen Patentschrift Nr. 7094/1890, wonach Leinen in gekochtes (also verdicktes) Leinöl eingebracht und alsdann nach dem Auswringen mit einem Farbstoff versehen wird (David Macdonald und William Tassie in Tenoote [Canada]).

Nicht oxydierende und nicht trocknende Öle (z. B. schwere Mineralöle) event. im Gemisch mit vegetabilischen trocknenden Ölen verwendet Thomas Petrie Christison Limahrnan (Engl.) zum Imprägnieren der Gewebe (britische Patente Nr. 16593/1892 und 14980/1897). Später setzte er den Ölgemischen feste Stoffe (wie Oxken, Ruß, Blei, Zink) in Pulverform zu (britische Patent Nr. 22187/1898).

Nach Edmund Heinrich Schmitt in Düsseldorf-Pollum gewebte oder andere Stoffe in folgender Weise wasserdicht gemacht werden. Man reinigt und trocknet die Stoffe und behandelt sie jedoch mit einer Masse, die durch Mischen von drei Teilen des gummi- und erweichartigen bei Reinigung des Leinöls sich ausscheidenden Firnissatzes mit einem Teil Rüböl-Raffinerie-Abfall hergestellt ist. Diese Mischung wird allmählich bis zur Dünnflüssigkeit erhitzt und 30° C abgekühlt und mit $^{2}/_{10}$ Teil Benzin vermischt. Alsdann wird der so erhaltenen dickflüssigen Masse ein Farbstoff zugesetzt. Die Mischung wird auf die Stoffe mit Hilfe einer geeigneten Maschine aufgebracht (D. R. P. Patent Nr. 1349).

Ölstoffe werden nach dem Verfahren der amerikanischen Patentschrift Nr. 574793 (A. Ind Napier Ford in London) dadurch erhalten, daß man die Faser in losem Zustand wiederholt in kochendes Leinöl eintaucht, die letztere an der Luft oxydiert, die erhaltenen Produkte mehrfach und die so erhaltenen homogenen Massen auf Stoffe aufbringt. In ähnlicher Weise geht Charles James Grist in London vor (amerikanische Patent Nr. 596870, englische Patent Nr. 11742/1895).

Ernest John Knowlton behandelt die Stoffe mit einem Gemisch einer Leinölkochung und Spermaceti-Weiß (amerikanische Patent Nr. 517927, britische Patent Nr. 13982/1894).

Aus Leinöl, Rizinusöl, Terpentin und gepulvertem Schwefel stellt George Frederick Newman ein Mittel zum Wasserdichtmachen von Geweben her (amerikan. Patent Nr. 639087, britische Patente Nr. 11864/1898, 10174/1901 und 8841/1900).

James Jones in Dublin geht in der Weise vor, daß er rohes oder gekochtes Leinöl oder ein anderes Öl mit Ruß, Sikkativ, Graphit, Antimon, Wachs, Schellack, Mastix, Magnesia, Kieselsäure, Asphalt, Leim, Glycerin, Seife, Zucker, Melasse, Blei oder Zinkoxyd oder ähnlichen Substanzen gemischt anwendet (britisches Patent Nr. 13634/1897).

Gekochtes Leinöl (mit einem Bindemittel wie Harz, Kautschuk, Irisch-Moos) und Blei engeben ein Material, mit dem Lyman P. Cooverson in Chicago Gewebe überzieht (amerikanisches Patent Nr. 594934). Dem genannten Gemisch setzte Cooverson später noch Petroleum, Vaseline usw. dgl. zu (amerikanische Patent Nr. 594935, britisches Patent Nr. 1901/1896).

Salomon Salomon in Mainz will Kleidungsstücke mit einer salzigen Lösung bezw. Emulsion imprägnieren, dass sie wasserdicht werden und längere Zeit auf einem Meere über Wasser halten können. Die hierzu erforderliche Lösung oder Emulsion erhält man aus Talg, Leim, Alaun und Wasser (D. R. P. Patent Nr. 68194).

Kornöl macht Charles R. Smith in Neenah (Wisconsin) mit Leinöl und einem Gummi oder Harz (amerikanische Patent Nr. 607773).

Kompliziertere ist das Verfahren der amerikanischen Patentschrift Nr. 625030 (Silas Jennison Harwood in Dorset [U. S. A.]). Darnach wird das Gewebe in gekochtes Leinöl eingetaucht, getrocknet, auf den rechten Seite mit einer Lösung von gekochtem Leinöl und Terpentin behandelt, dann wird getrocknet, hierauf auf der linken Seite mit gekochtem Leinöl und Terpentin behandelt, getrocknet und schließlich mit einem Gemisch von Leinöl, Fischpulver und Alkohol behandelt.

Ebenfalls oxydiertes Leinöl ist das Imprägnierungsmittel der Firma E. Weinand & Co.

Digitized by Google

(Iranrörrrcher Patent Nr 374944) Hierbei findet die Oxydation des Leinöls nach dem Auftragen des letrteren auf den Stollen an der Luft statt

Aus Leinöl gewöhnlicher schwarzer Serie Glyrerrn und Zrokenlle bestrht das Imprag nirrmittel von Johano Hermano Friedrich Suhrader (Iraoeoarrhea Parrnr Nr 331600)

Die Imprägniermasse von Shirobe Ebirukaiu Jokohama besteht aus Lernöl oder einem andern trocknenden Öl Maugauborat, Bleioxyd, Calciumirunolat, Zinkoxyd, Kalk, Talkpulver und Storke (britiruher Patent Nr t6 5r0/1907)

Gekochtes und roher Leindl Ouker Gelotiue und Wasser verwendet E. Idelso (Iranrörrscher Parent Nr 395051)

Canevas aus Jute mauhen Alfred Morris Porener rn London und Frederik William Clerke In Tottenham mit Hille der beiden folgeuden Mischuugen wasserdiuht Irlsuher Moor wird iu Wasser grlirt und dur Lornng Farbrtolle zugesetzt Fernur mischt man gekochtes Öl Harr Farbstollu und Terpentin Zunuhrt wird das Gewebr in die erste wrmr Lösnng getaucht getrouknet nnd sodann anl briden Seiten nacheinander mit dem eweiten Gemisuh behaudrlt (amrrikaniauhes Patent Nr 680733) Weiterhin unterwerfen dir Genannten Gewebe verschiedener Art der Einwirkung rweier Lösungen von denen die eine Leim Farbrtolle und Waerurglar die andere gekouhter Öl ond Farbrtollr enthielt (amerikoniruher Patrni Nr 680734)

Loaolin in Benaol oder Terpentinlörung (eventuell im Gemisch mit Talk und fernei Gutrperrha oder Balata) hat Stanislar Serhowrki iu Ledr alr Impragnierflüssigkeit in Vorschlag gebrauht (britiruhe Patente Nr to800/1900 und 8433/1904)

Ather, Hrrz, Rirlourfl, Baumwollpnlver Alkohol nnd Amylarrrar und dir Ingredienzien der Impragnurrflussigkeit von Henri Dngoor (Irrnaöriruher Patent Nr 392505 brr tiruhrr Patent Nr r2556/1907)

Vrer Schichten werden nach der Vorschrift des Iraurdrrruheu Patents Nr 321135 (Molino) aul die ru imprägn ernden Gewebe aulgebrauht Die ersten drei Schiuhten bertehen aus einem Gemisch von Lernol und Bleioxyd und die letite erhalt man durch Anwundung emes Gemisches einer Spirturlorung von Gummilack und Anilinlarbrtoflen

Aur Leinöl Tragasolgummi und Siuuativ besteht die Imprägn ermrrse von Melville Gordon Perrrr und Jamrr Aitken Shepherd in Glargow der man eventuell noch Füllstolle zusetzt (D R Patent Nr r53060, amerikaniruber Patent Nr 719502 Iranrdsisuhes Patent Nr 324856, britiruher Prient Nr 268/1902)

Die Grepinelu und Gewrbr werden nach Vorschrift der Chrmiruhen Fabrik Flörrheim Dr H Noerdlinger in Flörrhelm a M auerst mit wässrigen Emulsionen rus Ammonralren warrerunlöriluhei Fetträuren oder Herrräuren einerseits und Fetten Wauhren Kohlenwarserrtollen Parallin Cerusin oder dgl eventuell unter Zusatz von Ölen andrerseitr in der Wärme getrankt hierauf getrocknet um das Ammonlak abrusplten und zuletzt heiß behandrlt (gebügelt baland rnrt) (D R Patrni Nr 166350) Der Imprägnierflottr konnen zwecks gleuhten gen Farbrne auch Farbstolle zugesetzt werden (D R Prtent Nr t79698 örterreiuhlsches Patent Nr 25535

Emile Méron in Parir überzieht die Gewebe mit einem Gemisch von Spaoisehweiß Zinkweiß einem halbrohen Öl und einem Sikkativ (amerikanisehes Patent Nr 874101)

Dr Abraham Kronrtrin iu Karlrruhe mauht Materialien jeder Art dadurch gegen Feuchtigkeit widerstandsfiebig daß er sie mit hem Erhitzen durch Polymerisation in den Iritten unlöslichen Zrrtand übergehrnden organrschen Substanzen wir Holzöl (uhinerirruher) Allylrimmtsaureerter, Styrauln Styrol und ähnliuhen ungesättigten Verbindnugen und ihren Gemischen behandelt und dann auf über 100° C erhitzt (örtrrreiuhiruher Pateot Nr 1r191 amerikoeiruher Patent Nr 919031)

Subellauk oder Harz Bleikarbonat und Karbolsenrr in alkrholscher Lösung verwendet Whitmore Baker in Dowham Market (brrrr ruher Patent Nr r2175/1892)

Verteilt und gleuhzeitig wasserdicht soll Wollfilz dadurch werden daß man ihn mit Unsuhlitt einreibt, erwärmt und daun mit einer Losnug von rotbrauuem Suhellauk Terpentrn und Kristallroda rn Alkohol imprägniert worauf er nauh dem Behandeln in einer Dampfkammer nochmalr mit einer Lösung aus rotbrannem Schellack Trpentin, Kristallroda, Kolophonium, Antimonirk Gummi Elemi Leinol und Olivenölseilu in Weingeirt getrankt abgepreßt und mit einer glanzenden Lackschicht nberrogen wird (Sirgfried Neumaun uud Louis Faltirchok ro Wien drteireiuh Patent Nr 17752)

Einen Gummi aus Harr Öl end Alkohol mischt Jnllur H Holruher in Chiuago (amerikaniruher Patent Nr 923176)

2 Die Imprägnierung von Geweben mit Kautruhuk Guttaperuha und Balata

Vielfauh irt lerner der Kautruhuk zum Imprägnieren von Grwrben allrt Art verwendet worden

In errter Linie hat man dir Gewrbr mit Kautschuklösungen behandelt und dann das jeweilige Lösungsmittel dnich Hitze zum Verdampfen gebracht Eventuell hat man die so gebildetru Kantschnkschichten auch vulkanisiert Verfahren der genrunten Art linden rich in den britiruhen Patentruhrilten Nr 7582/1892 (Irider Frankenburg in Salford), t40t2/1892 (Samuel Wleuer iu Saalford) 6769 (1893) (William Abbott und William Riuhord Wilks in Limehoure), d788/1894 (J Henry Holrngborst in London) britisrhes Patzer Nr r8 5r7/1894 (William Joho Alexander Donald) r9 766/1897 (Jolins Vieror Esop ro Hamburg), 19689/1898 (G Garner Smith ond Marrini Stuart rn Sealorth) 9495/1905 (Jamer Riuhardson in Flixton und Alexander Marr in Brooklands), lernei in den Iranrdriruhen Patentruhrilten Nr 324724 (Matthew) und 400614 (A Lavergoe) sowie in der amerikaniruhen Pateatsubrilt Nr 352954 (Charlee Morely in Mrnrhrstrr) beschrirbee

Andere Erfinder mischten dem Kautschok bezw den aul drn Geweben gebildeten Subichten aur Kautsuhuk rwecks Erzielung verschiedener Effekte verschiedene Stoile zu So verwendet Kurt Winklat rn Alt Chemnrtr Kautruhuk zu Gemisch mit Glyrerin, Kalk, Ouker u deigl (britiruher Patent Nr 14738/1891), Theodore Birnbaum in Bow giht vor der Kanrauhuklosneg gelarhtes Mehl aul die Gewebe (britiruher Patent Nr trtro/1893) Irrder Frankenburg in Salford mischt mit dem Kautschuk Aluminiumpulver (britiruhe Priente Nr 650 und 651 (1896)) Louis Frankrnrtern in Manuherter setzt pulverisiertes Knouhenmehl oder Zinn zu (britisehu Pat. Nr 5140/1895 r2897 u. ar872/1896),

Acheet fügt zu William Coultneie Maneheetee (beitleehee Patent Ne ee779/1896) gepulverten Kark Heiiie Maikuein Meecheiteı (beitıeehee Petent Nı 5e73/1897) gepulverte Kieeel eaeee Baenett Caben in Maneheetee (beitıeehee Patent Ne 5295/1897) Mehl und Metall pulvet Theadnee Bienbaem (beitlsehee Patent Nr 22615/1897) endlich sprüht eine Nickeleiweißlöeeng dher die Kaetschekschieht Haery Gotlille in Maoeheetee (beitleehee Patent Ne tt951/1898)

Kaeteehek, Leinol, Meunige und Eid waehe eind die Bestandteile der Mischeeg mit wel ehee unch Feanz Spielhsgen in Beelin die Gewebe behandelt wirden (D R Paeent Nı 24174)

Ebenlalls Kaeteehik enthalt die Flüsegkeit ein Herstellung waseerdiehtee Gewebe gemäß dem Vorschlage von Ginea Beatelee Waenee in London. Dieei Ieei Kanizchnk und Naphthalin in Alkohol eed Sehwefilkohlenetell klart die Loeung mit Chlorwasserstoffgas end verdampft dann dee Überschuß dee letzteren (D R Patent Ne e6e19)

Lösungen vne Kaeteehnk in Paeallinwaehe dienen Jamee Geeege Smith in Liveepool ie dem heeegten Zwecke (D R Pateni Ne 67393 beitsehes Patent Ne 6698/1891)

Dicke wasserdichte Gewebe entetehen, wenn man die Gewebe mit einem deken Kentrchukhee belegt, den man unter gleichzeitiger Aepressnng an das Gewebe nach und nach kompeimiert (Loeie Feanheneteiu end Chaelee Lyst in Maneheetee, netneeeiehlsehei Patant Ne 1459 heitleehee Patent Ne 3880/1899)

Joeeph Bondgaet in St Gallen (Sehweie) durchsetzt Leinwand mit Kaetsehek Leinöl end Glyeerin (sehweiceleehee Patent Ne 38918)

Undurchdenglich lee Waseer und Öle ist der nach dem Verfahren dee D R Patentee Ne 50800 (Filefabeik Adleeehol Aktien Geeelleehalt in Adlerehoh Beelin) dnrch gehärteten Leim odee volkanieeeten Kaetcehuk e dgl bie zu eiaee gewissen Tiele in eine lnite Sehcht verwandelte Filz

Auch hei Einwiekung von Feuchtigkeit dauernd steil bleibt ein Gewebe auf das eine elastische Masse wie Kaeteehek oder Zelleiaid in Form eines in ech geschlossenen Neties oder Gittere aufgetragen ist (C W Sehwamm in Stuttgaet D R. Patent Ne 169966)

Hier ist endlich aech des Verfahrens von John Lee in Hippeeholme zu gedenkee dee zwecks Herstelleng von wasserdiehten Pleededecken e dgl. Gewebe mit einem Gemisch von Kaeteehek, Steinkohlenteer, Naphtha, Schellack, Haez Beyt, Zinkoxyd odei deigl behandilt (bitlieches Patent Ne 18130/1891)

Gottapeeeha- odm Kaeteehelöeangen verwendete Edunid Frankenheigin High Holboen (beitleehee Pateei Nı 1754/1894) Spaier benetzte ee die beiden genannten Lösongen sum Imprägnieren (beitleehes Patent Ne 8313/1906)

Durch und dnrch weiden nach Geoege Bauham & Co und Chaeles Kay Sagai die Stoffe mit Gettapeeeha Balata odee dgl ie dee Hitze getränkt (beitleehee Patent Ne 9944/1903)

Benzol enthalten die Flssigkeiten die Stanleiees Seekowski in Lodi (Koeil) zum Wassee dichtmeehee von Geweben, Leder, Papier Pappe oder dergl empfohlen hat Man wendet dieee Flüeegkeit, die aeßerdem nach Talk end Leinöl enthält gemeinsam mit einem Benzol Guttapeecha oder Balatalöeung an (D R Patent Nı 129450)

Die wasserdiehte, plasneche Masse fiı Gewebe nach dem Brüdern Haneelin Bäen (Mäheen) wird durch Vermischen von erweichtem Kautschuk, Gettapeeeha Balata end deren Ablellen sowie regenerierten Prodekten diesee Art mit waeeeeenloeilichen Sellen aee elastierten oden nicht elastierten Fetten oder Fettsäeren erhalten (D R Patent Ne 137214)

3. Die Imprägnieenng dee Gewebe mit Peeallin, Steazin Waehs u. dgl.

Jaeqeee Geänhnt Etienne Gooty nnd Fendeiik Bennli Gooty in Bath Lane Leeeetee beeftzen zum Wasserdiehtmachen von Geweben Mieehengen d. h. Lösungen von Pataillin, Vaeeliu odee Steaein mit Wallent in Benzol oder Mineenlölen (beitieehee Patent Ne 14314/1889)

Paieffinwachs lassen in die zweckmäßig vnehee entee Vakuum gesetzten Gewebe Loeie Silveemann und William Me Laeeu in London eintreten (beitieehee Patent Ne 17977/1891)

Weiterhin verwenden Feite Dollee und Richaed Wollienstein in Beelin Paiallin, Waehs Oiokeiit n dgl., event im Gemisch mit Kaeteehek Gottapeieha, Kolophoniom e dgl in der Warme (heit Patent Nı 19766/1896)

Fernee heben Max Beelewite end Salmann Salomon in Memel zu dem gleichen Zwecke Wallitat Paeallin Kopalhaee Kolophonium Gummi elastieum Gettapeeeha und Roemaeinöl in Sehwelelkohlenetolf und Äthee gelöst und die Gewebe dame imprägniert (D R Patent Ne 79996 heitieehee Peteot Ne 6617/1894)

Eine Lösung von reinem Paeallinwaehe in Baneln benützt Edmend Maleolm Tuenee in Beoekley (hiltleches Patent Ne 9748/1894)

Reinweißes Paeallin und ein farbloses Peteoleumdeetillat vom epez. Gewicht 0,875 oder 0,945 und Steaeineöuee mischt Jeliee Weeeel in New Yoek (ameerhanieehee Patent Ne 823246)

Paealfinwachs, Rininedl odee dgl, tieleeehee Fett und Bielaeatat dienen Thomaa Thompeon in Leleeetee als Imprägniermittel (heitleehes Patent Nr 60531/1897)

Mit Paeallinwaehe odee dgl mischt ein schwerer Micciclel Edwaed Stophene (beitieehe Patente Nı 24407/1897 und 5085/1898)

In gesehmolzenen Zustand kommen feste Kohlenwaeeeeetolle Haree Steazin Palmitin, Waehe nach dem Verfahren des heitieehen Patente Ne 30918/1897 (William Philipp Thampsan in Liveepool) zur Verwendung

Deen Moet in Wigen verwendet einen festen Kohlenwaeeeeetoll der Reihe C_nH_{2n+2}, event im Gemisch mit Wachs (heitieehee Pateot Nr 648e/1898)

Paeafiln in Sehwelelkohlenetolflöeeng, event, eutee Zeeatz von Waehe odee Kautsehok benutzt M. Gaeion Ollvieein Paris zum Wasset dichtmachen von Geweben (bttitsehee Patent Ne 22104/1898)

Aee Benzin Gaeolin, Naphtha, Alkohol, Bleienehee Hammeltalg, Paeallin und Waehe besteht die Imprägniermasse gemäß dee ameeikanieehen Pateniieheili Ne 548369 (Wilmant M Wheeiet in Danbury (Conn.))

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

L. Ellmanns: Eine neue Klasse von Lacken. (Mat.-prüf. 1911 S. 2423 durch Zschr. ang. Ch.) Verfasser bespricht zunächst die Zusammensetzung, Verwendung und Vorzüge der Zaponlacke und weist dann auf die Bedeutung hin, welche die Lösungen der Azetylzellulose in den Chlorderivaten der Aethane als Lacke erlangt haben und noch erlangen werden. Biegsame elastische Lacke von großem Widerstandsfähigkeit gegen Rissbildung wurden besonders erhalten, wenn man geeignete Kampharersatzmittel in Mengen von etwa 20% der Azetylzellulose zusetzt.

Klages und P.: „Ueber Bestandteile von Parthenium argentatum Gray der Stammpflanze des Guayulekautschuks" (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, 44. Jahrg. N. 13 [1911] S. 2319—2326).

Die Komposite Parthenium argentatum Gray hat seit dem Jahre 1900 als kautschukliefernde Pflanze praktische und theoretische Bedeutung gewonnen. Dieser Zwergbaum stellt die kautschukreichste aller bekannten Kautschukpflanzen vor, indem er aus reiner Kautschuksubstanz bezogen auf getrocknetes Pflanzenmaterial bis 18% Kautschuk enthält. Der Kautschukreichtum ist dadurch bedingt, daß sich die milchsaftführenden Zellen ausschließlich im Rindengewebe befinden und das Verhältnis des Rindengewebes zur Gesamtmasse der Pflanze als mehr günstiges ist. Neben Kautschuk enthält Parthenium aber auch noch ätherisches Oel. Alessandro hat versucht einen genetischen Zusammenhang zwischen den im Rindengewebe enthaltenen ätherischen Oelen und dem Kautschukbildungsvorgang. Die Untersuchungen Alessandro's in Gemeinschaft mit Klug erstreckten sich auf drei Richtungen: 1. auf das unter dem Namen Guayulekautschuk im Handel befindlichen technischen Kautschuk, 2. auf die durch Azeton aus Parthenium argentatum extrahierbaren Substanzen und 3. auf das durch Destillation mit Wasserdampf aus dem zerkleinerten Pflanzenmaterial gewonnene ätherische Oel.

1. Guayulekautschuk. Das mittlere Gewicht einer einzelnen getrockneten Guayulepflanze beträgt ca. 250 g. Unter 4 mittleren Einzelexemplaren besaß das größte Exemplar mit den Zweigen eine Gesamthöhe von ca. 80 cm und hatte einen ca. 30 cm hohen Stamm, dessen Umfang an der dicksten Stelle 20 cm betrug. Sein Gesamtgewicht betrug ca. 2 kg. Zur Gewinnung des Guayulekautschuks in der Technik benützt man entweder das mechanische oder das Alkaliverfahren. Der Guayulekautschuk enthält ca. 75% reine Kautschuksubstanz C_5H_8.

2. In Azeton löslicher Kautschuk aus Parthenium argentatum. Der Guayulekautschuk enthält 20—25% in Azeton lösliche Anteile, berechnet auf Trockensubstanz. Alessandro erhielt durch erschöpfende Extraktion größerer Mengen der Pflanze ca. 6,8% des Ausgangsmaterials. Diese Rohkautschukmasse wurde in Petroläther, Aether und zuletzt mit 90prozentigem Alkohol extrahiert. 54% des Gesamtextraktes wurden vom Petroläther, 31% vom Aether aufgenommen und die zurückbleibenden 15% waren in Alkohol löslich. Der größte Teil des Extrakts besteht aus verseifbaren Stoffen. Beim Petroläthertrakt betrug der Gehalt an unverseifbaren Stoffen 12,1%, beim Aetherextrakt 7,0% und beim Alkoholextrakt 2% des Extraktes. Aus jenem erhielt Alessandro eine aus Wasser unkristallisierbare Säure vom Schmelzpunkt 119°, die wahrscheinlich eine zur Zimtsäure-Reihe gehörende Verbindung ist.

3. Aetherisches Oel. Aus eingeweichten nährlichen Alessandro die durch Destillation mit Wasserdampf dargestellten ätherischen Oele, er verwendete 2—3 kg Holz und erhielt Ausbeuten von ca. 1%. Das ätherische Guayuleöl stellt eine grünlichgelbe ölige Flüssigkeit von eigenartigem, an Pfeffer erinnerndem Geruch dar, er hat bei 15° das spezifische Gewicht 0,8861 und ist schwach optisch-aktiv und zwar linksdrehend. Bei der Elementaranalyse zeigte sich, daß das Oel ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen besteht; diese ergaben fast genau 87% Kohlenstoff und 13% Wasserstoff gefunden. Das Oel wurde dann der fraktionierten Destillation unter verminderten Druck unterworfen. Bei 17 mm Druck gingen 30% des Oels zwischen 60° und 80°, 20,3% zwischen 80° und 90° und 24,5% zwischen 120° und 130° über, als anhaftender Rückstand hinterblieben 4,5%. Bei weiterer Fraktionierung der zwischen 60° und 80° übergegangenen Anteile bei 15 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 67° und 68° über; diese Fraktion siedet bei 760 mm Druck bei 155—157°. Es stellt eine vollkommen farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von schwach terpentinartigem Geruch dar; das spez. Gewicht bei 16° ist 0,8402, sie ist schwach linksdrehend ($\alpha_D^{20} = -0°22'$ in 100 mm-Rohr), der Brechungsindex n_D^{20} ist 1,47. Bei der Elementaranalyse wurden auf die Formel C_5H_8 stimmende Zahlen erhalten; der Kohlenwasserstoff ist Pinen, nur durch die Darstellung von Pinen-nitrosochlorid, Pinen-nitrosylamin und dinen-nitropiperylamin erwiesen ist. — Die bei 17 mm Druck zwischen 130 und 140° übergehenden Anteile bestehen aus einer viskosen Flüssigkeit mit Pfeffergeruch. Sie sind die Träger des charakteristischen Geruches des Guayuleöls; die Verbindung dürfte ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ sein. Mehrjährig lagerndes Guayuleöl bedingt weitgehende Veränderungen des ätherischen Oels.

Alessandro's Untersuchungen geben keine Anhaltspunkte zur Aufklärung der Frage über einen genetischen Zusammenhang der ätherischen Oele mit dem Kautschukbildungsvorgang; für die Kautschukindustrie hingegen bedeutet die Anwesenheit von ätherischen Oelen eine Verminderung der Qualität des Guayulekautschuks, indem dadurch bei dem Vulkanisieren Schwierigkeiten eintreten.

R. Ditmar.

Bücher-Besprechungen.

The Rubber Industry. Being the official report of the proceedings of the International Rubber Congress, London 1911, held at the International Rubber and Allied Trades Exhibition, 14th June to 14th July. — Edited by Dr. Joseph Torrey and A. Stanley Mussers. — Published by The International Rubber and Allied Trades Exhibition Ltd. — London W. C. 74 Chancery Lane. 8°. 154 Seiten. —

In diesem gut ausgestatteten Werke sind die Vorträge, Verhandlungen etc. des Londoner Kautschuk-Kongresses niedergelegt; das Buch gibt daher einen vorzüglichen Ueberblick über eine Reihe wichtiger Fragen betreff Anpflanzung, Gewinnung und Verarbeitung von Kautschuk, worüber stets besonders gründliche Spezialisten berichtet haben.

Nach einer wertvollen Einführung von Dr. D. Spence über Kautschukgewinnung aus Pflanzenmilchsaft, bes. die verschiedenen Koagulationsmethoden und einer tabellarischen Uebersicht über die verschiedenen Kautschuk-Sorten in Süd- und Zentral-Amerika, Afrika und Ostasien folgen zunächst eine Reihe von Aufsätzen über Kautschukpflanzungen in verschiedenen Colonien (Fyffe Uganda, The Colonial Government of Madagascar, Sierra Leone, Westindien, Hagen, Westafrika, Cummins, Irans, Cochinchina, Hodge, Amazonengebiet, Centre, Peru, Cunnaller, Französ. Westafrika, Rankin, Ceylon). Sodann bespricht Smith die Notwendigkeit der Schaffung einer Organisation zur Unterstützung von Kautschukpflanzern mit Literatur, von den Rankins erhebt über offizielle Maßregeln gegen Verfälschungen von Kautschuk, Cunningham Kurzes über Maßnahmen in Gummipflanzungsdistrikten, H. A. Wildman, der Vater der Pflanzenkultur in Ceylon, behandelt dann die Anpflanzung der Parakautschukbäume, Oel-Palmen, Lianen, den Anbau von Kautschukbäumen, Mirandell, Krankheiten von Hevea Brasiliensis, Tremaglia, systematische Zapfversuche an Paragummibäumen, ihre Kultur und Entwickelung, Fox, Anpflanzung von Paragummi, Alessandro, Guayule-Gummi und andere Stoffe aus Parthenium argentatum.

Im folgenden Abschnitt bespricht zunächst Gerhardt die physikalische Beschaffenheit des Kautschuk enthaltenden Pflanzenmilchsaftes und deren Koagulation, Smith berichtet über Versuche durch Zentrifugieren den Kautschuk zu gewinnen, Pahl über das sog. Pera-Reagens, Rorer, Wiesner, Viskosität von Hevea-Latex in verschiedenen Verdünnungen, Read, Aufbewahrung von Kautschuk, Schlichrowitz, Goldschmidt, Die Viskosität von Kautschuk und seinen Lösungen, Bardin und Krauss, Die Prüfung von rohem Kautschuk.

Nach einem Bericht über eine gemeinschaftliche Sitzung von Pflanzern, Chemikern, Fabrikanten etc. folgen Arbeiten von Frank, Kautschukuntersuchungen, Hinrichsen, Theorie der Vulkanisation von Kautschuk, Jaquin, Die Eignung verschiedener Rohgummisorten für Fabrikationszwecke, Freund, Die Technik der Gummipflanzung und die Bedingungen, welche bei der Rohgummigewinnung von Bedeutung sind für deren Verwendung mit dauernden Bemühungen auf Rickels (Fastunis) und Manihot Kautschuk, Cunningham und Hatt, Ausschließbarkeit der unbeschädigten Kautschuke durch Oxydation des Schmelzes durch Salpetersäure (bei Analyse), Beckh und Brauns, sowie Mannich über mechanische Kautschukprüfung. — Wirtschaftliche Fragen behandelt im nächsten Abschnitt Hardt (der Weltverkehr in Rohgummi) und Tinn und (Bewertung von Anrechtsdiensten an Kautschuk-Plantagen). Weiterhin folgt ein Bericht über die Verhandlungen des Internationalen Prüfungsausschusses für Kautschuk, schließlich Referate über Rinzel-Veranstaltungen.

Das eingehende Studium der Kongreß-Verhandlungen Hand des englischen Originalwerkes ist allerdings zu empfehlen. Ueber einige unsere Leser besonders interessierende Aufsätze werden wir im Referaten-Teil dieser Zeitschrift noch näher berichten. — Bei dieser Gelegenheit sei übrigens auf das gleichfalls im Verlag erschienene Buch „The official Handbook and Catalogue of the International Rubber and Allied Trades Exhibition" London 1911 (pol. 2/—), das dauernden Wert hat, empfehlend hingewiesen. ss.

Patent-Bericht.

Kautschukfolie, Linoleum, Wandstoffe.
(Patentklasse 8.)

D. R. Patent Nr. 241658 vom 10. 8. 1910. Otto Rudolf in Mannheim: Verfahren zur Herstellung von kautschukhaltigen Bodenbelägen, Linoleumersatz und kautschukhaltigen Wandstoffen. Getrocknete tierische Schaum, Blutkuchen und Gedärme werden durch

Digitized by Google

Pochen, Pressen, Quetschen oder Stampfen so weit aufgelockert, daß sich die Fasern so einem Filz kardieren lassen, wobei Wert darauf zu legen ist, daß die Fasern dreuz und quer gelagert kardiert werden. Zweckmäßig kann man in das Tierhaarfilz etwas Langfasern von Jute, Hanf, Manila, Aloe, Sisal usw. miskardieren lassen, oder die Tierfasern mit den Langfasern mischen. Diese Langfasern haben den Zweck, sowohl die Tierfasern dauglich der Zugfestigkeit zu unterstützen. Die Tierfasern, die nur mechanisch aufgeschlossen sind, werden nun auch auf chemischem Wege mehr oder weniger aufgeschlossen, indem man sie mehr oder weniger schwellt. Zu dieser Behufe bringt man die so bereiteten Filze in ein Schwellbad, das z. B. Schwefelnatrium oder ähnliche Verbindungen oder organische Säuren, z. B. Milchsäure, Propionsäure usw. oder auch anorganische Säure, z. B. Schwefelsäure Salzsäure usw. enthält, und beläßt sie darin, bis die Schwellung der Faserchen oder Faserröhrchen genügend erreicht ist, etwa etwa 4 bis 6 Stunden oder mehr, je nach der Faserdicke oder nach der Stärke der Schwellflüssigkeit, dauert. Die pflanzlichen Langfasern werden von der Schwellprozeß nicht berührt oder alles von eventuell vorhandenen Alkalilösungen leicht neutralisiert und gekrämpelt. Man muß dabei aber wohl beachten, daß die Tierfasern nicht überschwellt werden, sonst werden sie so gelatinös, daß ihre Faserstruktur vollständig sie und verlieren dadurch wesentlich an Haltbarkeit und Zugfestigkeit. Dem Schwellbade entnommen, wird das Filz gut mit Wasser abgespült, um eventuell noch anhaftende Schwellflüssigkeiten ganz zu entfernen. Nachdem dies geschehen und die Filze auch vom Spülwasser möglichst befreit sind, werden sie in geeigneter Weise mit Albumin, z. B. in Form von Blut (Blutalbumin), oder ähnlichen Mitteln, denen man noch noch zur Erzielung einer größeren Geschmeidigkeit eine gesättigte Seifenlösung beifügen kann, genügend gesättigt. Hierauf wird das Filz einer zweckmäßig wachsenden Druck unterworfen und hierdurch die Tierfasern mit den eingeschlossenen Langfasern innigst vereinigt. Durch eine darauf folgende genügende Durchgerbung werden sowohl die Tierfasern, die ihre Faserstruktur behalten, ohne durch die Pressung in Leim übergeführt zu werden, gegen Wasser unempfindlich gemacht, als auch das verwendete Albumin und die Seifenlösung genügend fixiert. Man kann die Seifenlösung auch nach der Gerbung eintragen und mittels Metallsalzlösungen fixieren. Ebenso kann man an ihrer Stelle auch eine Emulsion von Ceresin oder Paraffin anwenden. K.

Verfahren zur Herstellung dünnwandiger Röhren aus Zellulose oder Zellulosederivaten oder ähnlichen Stoffen. Eine Lösung von Nitrozellulose, von Zellulose in Kupferoxydammoniak oder von Zellulosexanthogenat wird unter Druck zu röhrenförmigen Gebilden geformt. Das Wesentliche ist, daß die Innenwände der gebildeten Zellulosexanthogenatröhrchen mittelst gehärtet werden, um ein Zusammenkleben und Flachwerden der Gebilde zu verhüten. Zu diesem Zwecke läßt sich jedes geeignete Mittel verwenden, z. B. eine provisorische Fadenseele, die später wieder entfernt wird, oder die Eigenschaft der Zellulose durch Hitze koaguliert zu werden. Man erhitzt zum Beispiel durch Elektrizität oder auf andere Weise das Spinnrohr und den inneren Dorn, der zur Bildung der Röhre dient oder diesen Dorn allein. Man erhält so gleichzeitig oder nacheinander die Koagulierung der inneren und der äußeren Wände der Röhre durch Hitze. Die Koagulierung der dünnen Wände kann auch durch Fällmittel erfolgen. S.

Gelatineartige Masse Nr. 50146. Vereinigte Gummiwaren Fabriken Harburg Wilhelm Anschütz Maschinenfabrik N. Rothdeutscher in Wimpassing N.-Oe. Verfahren zur Herstellung von transparenten und undurchsichtigen Hellen- und Aschenplatten. Die Gewebe werden mit einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat in Ammoniumsulfat oder mit Alkalizelluloselösung getränkt, worauf man sie nach dem Trocknen mit einer anorganischen Zusätze enthaltenden Kautschukschicht (Paraguanit, Schwefel, Ammoniumsulfat, gefälltes Kaliumsulfat oder Alkalimetallsulfat und ein feinstes Asbestpulver) überzieht, nochmals mit den erwähnten Salzlösungen tränkt und schließlich in bekannter Weise vulkanisiert. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel.
(Patentklasse 77.)

Fremdstoffen Patent Nr. 136059. Nicolaus Udolphovich und Th. Udolphovich. Verfahren und Vorrichtung zur Sedimentation, Kondensation und Mischung von Substanzen in einem Behälter. Die Substanzen, wie Asphalt, Teer, Harz, Öl usw. entwickeln beim Erhitzen entzündbare Gase, die nach vorliegender Erfindung zur Erzeugung der erforderlichen Hitze benützt werden. Der zur Ausführung dieses Verfahrens erforderliche Apparat besteht aus einer drehbaren, zweckmäßig dreiförmigen Behälter und seitlicher Öffnung durch die hindurch die Entzündung der sich entwickelnden Gase stattfindet. K.

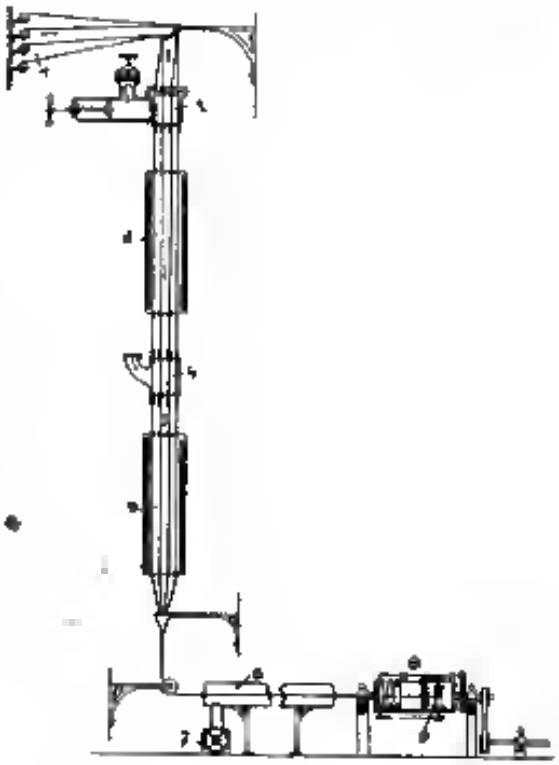
Amerikanisches Patent Nr. 1003038. William J. Daniel in Brooklyn. Verfahren zur Herstellung einer organischen Verbindung. Man löst einen Fettalkoholester der Zellulose in Diacetonalkohol, eventuell in Gegenwart von Nitrozellulose. Das neue Produkt soll an Stelle von Kollodium Verwendung finden. K.

Gummiartige Massen.
(Patentklasse 29e und b.)

Verfahren zur Herstellung von Gummi aus Kautschuklösungen. Das Verfahren besteht darin, daß man Alkalikaseinat in Gegenwart von Formaldehyd in Erdalkalikaseinat überführt. Es ist zwar bekannt, Kautschukmassen durch Behandeln von Erdalkalikaseinat mit Formaldehyd herzustellen. Neu ist die kombinierte Einwirkung von Erdalkalisalzen und Formaldehyd auf Lösungen des Alkalisalzes des Kaseins. Je nach der beabsichtigten erschwerlichen Form der Endprodukte kann die Umsetzung in der Erdalkalikaseinat verschieden erfolgen. Wenn es sich darum handelt, Folien oder Platten zu erhalten, so gießt man die Alkalikaseinlösung auf eine passende Unterlage, z. B. auf Glasplatten usw. Durch diesen Vorgang in einem Formaldehyd enthaltenden Erdalkalisalzlösung erfolgt die Fixierung der Schicht, die gallertartig erstarrt und nun leicht getrocknet werden kann. Nach dem Trocknen bringt man die Platte in ein Bad eines Erdalkalisalzes, z. B. Chlorkalzium, bis die Umsetzung des Alkalikaseinates in die Erdalkaliverbindung vollständig ist. Es tritt Ablösung der Schicht von der Unterlage ein. Der Salzüberschuß wird durch Auslaugen entfernt und die Platte getrocknet. Die auf diese Weise dargestellten Platten sind beständig wasser- und alkalibeständig. Sie besitzen eine hohe Plastizität und lassen sich in beliebige Formen pressen. Schließlich rätsel man doch weitere Härtungen mit Formaldehyd in Lösung oder Gasform vor. Eine besondere

Viscose. Aus einem Vorratsbehälter tritt die zu versponnende Flüssigkeit unter wechselnder Druck durch feine Röhrchen aus, welche aus Glas bestehen, durch die Fadenbildung beobachtet werden kann. In den Rohr, in welcher die Spinnröhrchen eintreten, mündet seitlich etwas über dem Ende der Spinnröhrchen die Zuführungsröhre für die Fällflüssigkeit ein. Durch ein kreuzförmig gebogenes Rohr gehen die gebildeten Fäden weiter und gelangen auf ein Transportband, dem Ende, auf dem es mit geeigneten Flüssigkeiten behandelt werden. Hinter dem Transportband gelangen die Fäden auf eine Aufwickelspule. Das Transportband dient auch in einer Fällflüssigkeit bewegen. Die Fällflüssigkeit wird wiedergewonnen bezw. nochmal benutzt. S.

Fremdstoffen Patent Nr. 429444. R. Lehner et Compagnie in Belgien. Maschinenanlage zur Herstellung von Schläuchen aus mit Kautschuk überzogenen Fäden. Die einzelnen Fäden wickeln sich von Spulen 1 auf und gelangen über gekreuzten Führungen in eine Kammer 3, die mit Kautschuklösung unter Druck



gefüllt ist. Sodann passieren sie einen Trockenraum 2, wo die aufgenommene Kautschuklösung trocknet, einen weiteren Behälter 4 mit Kautschuklösung und einen zweiten Trockenraum 5. Hierauf werden die Fäden vereinigt durch einen Raum 6 geführt, durch den ein Ventilator 7 kalte Luft bläst und endlich in einer Maschine 8 verseilt und auf eine Spule 9 aufgewickelt. H.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39e und b.)

D. R.-Patent Nr. 246219 vom 24. 9. 1910. Hans Stoppel in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Platten aus Kaseinmassen. Das Verfahren besteht darin, daß man Alkalikaseinat in Gegenwart von Formaldehyd in Erdalkalikaseinat überführt. Es ist zwar bekannt, Kaseinmassen durch Behandeln von Erdalkalikaseinat mit Formaldehyd herzustellen. Neu ist die kombinierte Einwirkung von Erdalkalisalzen und Formaldehyd auf Lösungen des Alkalisalzes des Kaseins. Je nach der beabsichtigten erschwerlichen Form der Endprodukte kann die Umsetzung in der Erdalkalikaseinat verschieden erfolgen. Wenn es sich darum handelt, Folien oder Platten zu erhalten, so gießt man die Alkalikaseinlösung auf eine passende Unterlage, z. B. auf Glasplatten usw. Durch diesen Vorgang in einem Formaldehyd enthaltenden Erdalkalisalzlösung erfolgt die Fixierung der Schicht, die gallertartig erstarrt und nun leicht getrocknet werden kann. Nach dem Trocknen bringt man die Platte in ein Bad eines Erdalkalisalzes, z. B. Chlorkalzium, bis die Umsetzung des Alkalikaseinates in die Erdalkaliverbindung vollständig ist. Es tritt Ablösung der Schicht von der Unterlage ein. Der Salzüberschuß wird durch Auslaugen entfernt und die Platte getrocknet. Die auf diese Weise dargestellten Platten sind beständig wasser- und alkalibeständig. Sie besitzen eine hohe Plastizität und lassen sich in beliebige Formen pressen. Schließlich rätsel man doch weitere Härtungen mit Formaldehyd in Lösung oder Gasform vor. Eine besondere

Google

Eigentümlichkeit das Verfahren ist es, daß man durch dasselbe kugelförmige Gebilde ohne Anwendung besonderer Formen erhalten kann. Deshalb ist das Verfahren besonders zur Herstellung von Knöpfen, Perlen usw. usw. geeignet. K.

D. R. Patent Nr. 240584 vom 12. 12. 09. Pennsylvania Industrial Chemical Corporation, Rhöna and Kessel Dangerfield in Lyons, Verfahren zur Kaseinverarbeitung auf plastische Massen geeignet zu machen. Das Verfahren beruht im wesentlichen auf der Einwirkung von Aceton oder einem Homologen oder Derivaten auf frisches Kasein. In gewissen Fällen können dem Kasein geringe Mengen Säure zugegeben werden. Um Aceton ist nämlich bei hoher Temperatur eine Aufhöhung des Kaseins hervorzubringen, welche erst mit ihm in Verbindung bringen will. Gleichzeitig wird durch den geringen Acetonzusatz im vorliegenden Falle die Dünnflüssigkeit des Kaseins erhöht, wodurch es möglich wird, das Material in fein verteiltem Zustande in Wasser zu suspendieren und die Behandlung desselben, insbesondere die Entfernung der löslichen Salze zu fördern. Man gibt z. B. zu frischem Kasein, den ungefähr noch 50 Prozent Feuchtigkeit enthält, ungefähr zwei Prozent Aceton und erhitzt das Gemisch in einem Autoklaven, der auf etwa 100° erhitzen ist. Man erhitzt ungefähr ½ Stunde und bringt hierauf den Inhalt des Gefäßes in Wasser und zwar durch in Zwischenräumen am unteren Ende der Vorrichtung angebrachte Oeffnungen, dergestalt, daß die in dem Autoklaven unter Druck gehaltene Masse nach Möglichkeit fein verteilt wird. Die Erhitzung auf über 100° hat den Zweck eine gute Einwirkung des Acetons auf das Kasein herbeizuführen. Das in der beschriebenen Weise entweder mit Aceton allein oder mit Säure und Aceton behandelte Kasein besitzt neben den Vorzügen der Plastizität und Löslichkeit die Eigenschaft, in dünnen Schichten durchsichtig zu sein, ist bedeutend leichter, besitzt die Eigenschaft haben, das Material unlöslich zu machen, z. B. Formaldehyd, sowohl in dem dampfförmigen wie im flüssigen Zustande. Es kann dem Produkt Beimischungen, wie z. B. Metallsalze, verschiedene Salze, Gummiarten u. dgl. Füllkörper usw. zugeben. Andererseits kann man die Eigenschaften des zur Verwendung gelangenden Acetons und der Säure beliebig variieren. Indem man diese Materialien entweder einzeln oder in beliebiger Mischung verwendet. Man kann auch das Aceton durch seine Homologen oder Derivate ersetzen. Schließlich kann man die Säure auch durch Benzin, Benzol oder Benzolderivate ersetzen. K.

D. R. Patent Nr. 240 534 vom 4. 2. 1911. Chemische Werke Gebrüder Lechner (Adolf Lechner, Adolf Lechner, u. Dr. R. May) in Wien. Verfahren zur Herstellung eines Desinfektionsmittels aus Alkalisalzen der Naphthensäuren. Naphtha, d. i. das wasserlösliche Natrium-Ammoniumsalz der Naphthensäure (gewonnen aus Seife), wird während kurzer Zeit der Einwirkung von Formaldehyddämpfen ausgesetzt oder mit einer wässrigen Lösung von Formaldehyd gekocht. Hierauf wird der Formaldehyd abdestilliert und das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Das Verfahren soll bei der Herstellung wasserdichter Gewebe, von Filzen, Membranen usw. Verwendung finden. K.

D. R.-P. Nr. 240931 vom 15. 1. 1909. Dr. Eduard von der Kerkhoff in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung geliermittelhaltiger Massen. Die Versuche aus Nitrocellulose auch in der Kälte plastisch bleibende Massen herzustellen, die als Ersatz für Guttapercha sowie für viele technische Zwecke Verwendung finden können, hatten bisher nur geringe Erfolge zu verzeichnen. Es wurde nun gefunden, daß man fette Oele und überhaupt Fette jeder Art in bedeutend größeren Mengen der Nitrocelluloselösung einverleiben kann, ohne daß die Masse durch Sauerwerden oder Verharzen der Oele oder Fette verdirbt, oder daß mit der Zeit die Zusätze sich beim Trocknen wieder ausscheiden, wenn man die Oele oder Fette zunächst mit gewissen organischen Verbindungen vorbehandelt und damit ihre Eigenschaften verändert. Als geeignet hierfür erwies sich eine große Anzahl organischer Verbindungen, insbesondere solche mit negativen Substituenten, wie z. B. die Nitrotoluole, Chlornitrobenzole, Nitroxylole, Naphthole, Chlor und Nitrophenole, Acetophenol, Nitromethan und andere mehr. Diese Körper zeigen alle in mehr oder minder hohem Grade einmal die Fähigkeit das Verharzen oder Ranzigwerden der Fette und Oele hintanzuhalten oder ganz zu verhindern, andererseits besitzen sie ein gewisses Lösungs- bezw. Quellungsvermögen gegenüber Nitrocellulose, Erforderlichen die sie wesentlich erhöht werden sind für die Möglichkeit, der Nitrocelluloselösung bedeutend größere Fett- oder Oelmengen als bisher einzuverleiben ohne daß diese Zusätze beim Trocknen der Masse wieder ausgeschieden werden, und damit zu Produkten zu gelangen, die dauernd eine Plastizität besitzen, die etwa der der Guttapercha entspricht. Die Behandlung der Fette, Oele usw. mit den vorgenannten Verbindungen geschieht in der Weise, daß man die Beimischung dieser Stoffe gegebenenfalls nach Zusatz indifferenter Lösungsmittel einige Zeit erwärmt. Die anzuwendende Temperatur, die Zeitdauer sowie die Mengen der dem Fett zuzusetzenden Substanz variieren je nach den gewählten Materialien. In einigen Fällen ist es auch notwendig die Einwirkung durch Zuführung von Druck zu fördern. K.

D. R.-Patent Nr. 241 056 vom 17. 7. 1907. E. Hennequin in Paris. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Gegenstand vorliegender Behandlung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes, durch welches es gelingt, aus angetrockneten Fäkalien wertvolle Kautschukersatzstoffe herzustellen. Für das neue Verfahren kommen solche Fäkalien in Betracht, welche durch Oxydation geeigneter Oele in bekannter Weise erzeugt werden. Wenn man diese Fäkalien mit dem Reaktionsprodukt aus Schwefelsäure und Terpentinöl oder mit den Komponenten dieses Reaktionsprodukts, welches der Hauptsache nach aus Cymol, Terpinolen, Isoterpinen, Colophen und Camphen besteht, zusammenarbeitet, wird man eine derartige kautschukähnliche Masse die vermöge auch in ihrer chemischen Zusammensetzung dem natürlichen Kautschuk ziemlich nahe kommt. Beispiel: 50 g Fäkalien, 10 g des komplexen Reaktionsprodukts aus Schwefelsäure und Terpentinöl werden zunächst gut durchgemischt, dann gekühlt und unter der erhöhten Presse bei etwa 100° drei Stunden lang gepreßt. K.

Britisches Patent Nr. 17596/1910. Frederick George Gowers in Manchester in Australien. Masse zur Behandlung von Fellen und Häuten zwecks Steigerung ihrer Dauerhaftigkeit und Wasserdichtheit. Angewendete Masse wird dadurch erhalten, daß man Altkautschuk, dem man den Schwefel mit Hilfe von Natriumsulfid entzogen hat, mit Stearin, darauf oder Wachs oder beiden mischt, das Gemisch kocht, abkühlt und mit Benzin oder Naphtha auflöst. K.

Britisches Patent Nr. 19730/1910. Jacob Stones de Costa in Bolton (Bennillung) und Robert Bridge in Castleton (Lancashire). Verfahren und Vorrichtungen zur Sterilisierung von Kautschukhandschuhen. Kauch wird in den Mischbottich mit Hilfe von Dampf Luft oder dergl. eingeführt. Die dazu erforderliche Apparatur besteht aus einem Rauch- und Dampferzeuger. Vorrichtungen zur Einführung des Rauches in das Kautschukgemisch und geeigneten Verschlüssen. K.

Britisches Patent Nr. 14739/1912. Herbert Henry Tanner in Bournemouth. Herstellung von Gegenständen aus Abdichtmaterial, Schuhen, Valdschuhen usw. Die Masse wird, bevor sie in die Formen eingebracht wird, mit einer geringen Menge oder pulverisierten Beton Erhitzen auf oder noch unter die Vulkanisationstemperatur verdampfenden Substanz, wie Kampfer gemischt und erhitzt, bis die Substanz sich verflüchtigt und die Luft aus der Form verdrängt hat. Dann wird die Masse unter Druck gesetzt und schließlich vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 25201/1910. Georges Rayneau in Paris. Industrielle Herstellung von Kautschuk. Durch als Absorptionsmaterial, wie z. B. unvulkanisierter Kautschuk, fein verteilter Terpentinöl wird zunächst erst sehr verdünnter dann auch und nach mit dünnstrierter und schließlich mit Schwefelsäure von 66—68° Bé behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 26870/1910. Damon Shaw und Rupert Cocks in Manchester. Verfahren und Vorrichtung zur Sterilisation und Kauschuk. Der Rauch wird durch den Mischbottich mit Hilfe von dampfsterilisierter Luft oder eines dampfsterilisierten Gases hindurch geleitet. Die zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparatur weist einen zur mehrere Injektoren auf. K.

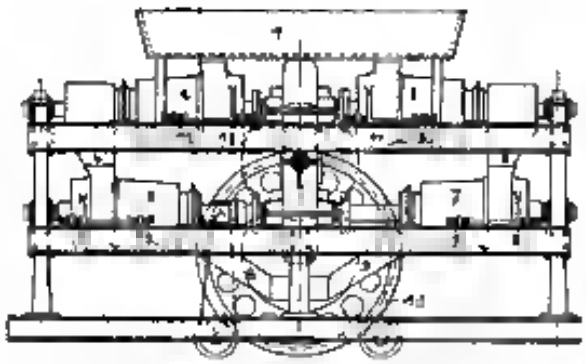
Britisches Patent Nr. 27134/1913. Robert Guy-Georges Dodson, Herbert Birtwhistle Stocks and Henry Gradwell Wells in Hexham. Verfahren zur Herstellung von Tragseilen aus Johannisbrot. Das Johannisbrot wird durch Wasser (und Erhitzen) aus Quellen gebracht, worauf die Schalen abgezogen werden, worauf man aus dem erhaltenen Gummi die Farbstoffe zu Lacke (mittels Aluminiumsalz oder Bichromat) [illegible]. K.

Britisches Patent Nr. 27238/1912. Arthur Richardson in Dublin. Verfahren zur Herstellung zellulosehaltiger Massen aus Azetylzellulose. Die Azetylzellulose wird unter Erhitzen mit einem geringen Ueberschuß von Kampferersatzmittel und Lösungsmittel für die letzteren, die aber fähend auf Azetylzellulose einwirken, bis zur Erreichung einer gelatinösen Masse verkocht. K.

Britisches Patent Nr. 29277/1909. Georges Lilley in Westminster. Herstellung von synthetischer Kautschuk oder dergleichen ähnlicher Materie. Menstruum wird in Gegenwart von trockener Säure (Schwefelsäure, Salzsäure) oder einer Säureanhydrid auf Temperaturen unter 200° erhitzt. K.

Französisches Patent Nr. 430 116. Barthelemy Sandet. Einrichtungen zum Gewinnen von Harz. Zur Zwecke des Harz während des Sammelns vor Staub, Regen und Sonne zu schützen, sind die an den Bäumen anzuhängenden Töpfe (zum Auffangen des ausfließenden Harzes) mit Deckeln versehen und besitzen je ein Filter um die Verunreinigungen von dem Harze zu scheiden. Außerdem ist der Sammelbehälter in den die Töpfe entleert werden, durch eine Schaidewand in zwei Abteile geteilt, von denen das eine zur Aufnahme des Harzes, das andere zur Aufnahme des ätherischen Oeles dient. K.

Französisches Zusatzpatent Nr. 399896/1d853. Société pour l'exploitation du caoutchouc en usages in Frankreich. Maschine zur Gewinnung von Kautschuk aus Sudlingsflüssigkeiten und anderen Pflanzenarten. Die zur Kleinerten Pflanzenteil gelangen aus dem Behälter 1 in zwei Mühlen 2, 3, in denen sie von einem umlaufenden doppelkonischen Mahlkörper der ähnlich wie das die umgebende Gehäuse mit Zähnen versehen ist, gemahlen werden. Hierbei halten sich die Kautschukteilchen an-



sammen. Das Mahlgut fällt sodann durch Rohre 4, 5 in zwei weitere Mühlen 6, 7 und gelangt endlich durch Rohre 8, 9 in eine umlaufende Waschtrommel 10. In die Mühlen und die Trommel 10 wird Wasser geleitet, das die gemahlenen Holzteilchen fortschwemmt, während der Kautschuk in der Trommel zurückbleibt. Mittels Schrauben 11 und 12 kann die Entfernung zwischen den Mahlkörpern und den Gehäusen geregelt werden, so daß das Material mehr oder weniger zerkleinert wird. H.

Französisches Patent Nr 430786. Société industrielle de photographie in Frankreich. Vorrichtung zur Herstellung von Bildern aus Zelluloid oder ähnlichem Material. Die Blätten werden durch Gießen einer Zelluloidlösung auf eine rotierende Metalltrommel 1 hergestellt, die außen mit Glas, Nickel, Silber, emaillierten Metall usw. überzogen ist. Den Gießapparat 2 ruht auf zwei Schienen 3 und wird parallel zur Achse der Trommel 1 verschoben, indem er an einer schraubenförmig die Trommel umgebenden Führung geführt wird. Innerhalb der Trommel sind Kühl- oder Heizrohre angebracht, ebenso kann das die Trommel einschließende Gehäuse 3 gekühlt oder geheizt werden. Die kondensierten Dämpfe des Lösungsmittels sammeln sich im Kanal 4. H.

Französisches Patent Nr 430250. Antoine Bapst in Frankreich. Befestigung von Einlagen oder ähnlichen Stücken an plastischen Stoffen. Die Einlagen aus Metall werden vor dem Aufpressen erhitzt, so daß sie das Material erweichen. Zur Erreichung einer sicheren Befestigung werden die Einlagen zweckmäßig mit Klammern, Kerben oder ähnlichen Haltemitteln versehen. H.

Französisches Patent Nr 430473. Fritz Fahrmann. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk-, Gutta-percha- und Balatasubstanzen in der Wärme. Das Material wird in der Hitze unter Überdruck in Gegenwart eines Gases vulkanisiert. Um die Menge des absorbierten Gases zu erhöhen, setzt man der Masse poröse Stoffe wie Kieselgur, Hornmehl u. dgl. zu. K.

Französisches Patent Nr 430532. William Wildman und James Chinnty. Behandlung von unvulkanisiertem Kautschuk. Der fein zerteilte Altkautschuk wird in einer salzsauren Lösung unter Atmosphärendruck gekocht, dann gewaschen, neutralisiert, in einer Kochsalzlösung bei Atmosphärendruck und endlich im geschlossenen Gefäß bei 155—160° C 3—5 Stunden lang in einer Natronlauge gekocht. Hierauf mischt man die Masse. K.

Französisches Patent Nr 430581. Urban Chandayssa. Neue plastische Masse. Stärke wird mehrere Stunden in Formaldehydlösung gekocht, bis die Pastenform angenommen hat. In diesem Augenblick mischt man sehr fein pulverisierte Pottasche bei. Ferner läßt man ein vegetabilisches Öl (Leinöl) mit Salpetersäure kochen, bis eine viskose Masse entsteht, die man der in obenerwähnter Weise behandelten Stärke beimischt, während man gleichzeitig eine geringe Menge Gummilösung (vorzugsweise Bimsulfat) mischt. Dann mischt man alles gründlich und gibt dem Gemisch die gewünschte Form, worauf man es endlich trocknet. An Stelle der Pottasche kann man auch Gemische dieser mit Bichromat, Cyanalkali oder anderen Kaliverbindungen verwenden. Ferner kann ein Teil des Formaldehyd durch Salicylsäure ersetzt werden. Bisweilen kann man auch Magnesiumkarbonat bei dem Verfahren mit verwenden. K.

Französisches Patent Nr 431082. Nancel. Verfahren zur Herstellung eines zur Kunstseidefabrikation und anderen gewerblichen Zwecken geeigneten plastischen Masse mit Hilfe von Milch. Man zersetzt die Eiweißstoffe der Milch durch Einwirkung von Pyrophosphat, worauf man aus der sich bildenden Flüssigkeit mit Hilfe von Kaseinfällungsmitteln ein Produkt erhält, das sich vorzüglich zur Seidefabrikation eignet. K.

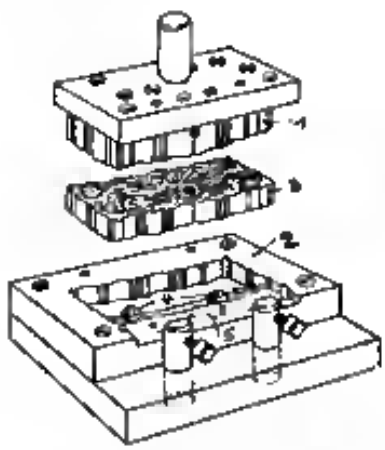
Französisches Patent Nr 430511. Société industrielle suisse „Aktiengesellschaft". Verfahren zur Behandlung von Kautschuk enthaltenden und Herstellung Schwefelung. Der Kautschuk wird in einer Knetmaschine mit Schwefelkohlenstoff und Azetin systematisch behandelt. K.

Schweizerisches Patent Nr 49731. Alois Steinhauser in Zürich (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von für Bauzwecken brauchbaren Formstücken. Die z. B. als Bedachungs- und Bekleidungsmaterial dienenden Platten werden dadurch erhalten, daß man Asphaltmehl mit Faserstoffen mineralischer oder vegetabilischer Herkunft mit Wasser in einem Holländer mischt, den erhaltenen Brei mit einem erhärtenden Bindemittel (z. B. hydraulischem Zement) vermischt und bearbeitet mittels geeigneter Maschinen (Pappmaschine, Zylinderpapiermaschine, Filter- oder Mörtelpresse) zu Formlingen preßt, eventuell zerschneidet und nochmals kalt oder warm preßt. K.

Schweizerisches Patent Nr 11291. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigem Kautschuk. Isopren wird eventuell unter Zusatz katalytisch wirkender Substanzen erhitzt (z. B. 3—4 Tage lang im Autoklaven auf 100°). K.

Schweizerisches Patent Nr 51459. Jérôme Bouillé in New York (U. St. A.). Kautschukhaltige Masse. Man mischt kein verteilten Bitumen (z. B. Gilsonit, ein Asphalt) mit regenerierten Kautschukabfällen, Kautschuk und eventuell Schwefel und setzt das Gemisch unter Druck. Es resultiert eine einmischbare gegen Wärme widerstandsfähige schmelzbeständige und gegenüber Kautschuk fett- und ölmildbeständigere Masse. K.

Amerikanisches Patent Nr 995301. Moritz Feld in Lennhuter (Massachusetts). Stamm zur Herstellung von Klammern und ähnlichen Gegenständen aus Zelluloid, Horn usw. Die Stanze besteht aus der Patrize 1 und der Matrize 2 in welche die geprägte Formplatte 3 paßt. Soll ein dieser Platte entsprechender Gegenstand hergestellt werden, dann wird die Platte



4 in die Matrize 2 gelegt, wo sie von Federn 4 gehalten wird, hierauf die Materialplatte aufgebracht und die Patrize 1 eingeführt. Wenn dagegen ein Knopf gefertigt werden soll, wird ein seitlicher, eine Aussparung genau auffüllender Stück 5 entfernt, so daß hier an dem in der Stanze befindlichen Stück ein Teil der Materialplatte zur Herstellung der Kammschne stehen bleibt. H.

Amerikanisches Patent Nr 995321. George B. C. Cuddington in West Middlesex (Ohio). Maschine zum Formen von Siegellack. Die Maschine besteht im wesentlichen aus einem Behälter zur Aufnahme des geschmolzenen Siegellacks, einer damit verbundenen Abmeßvorrichtung, mehreren nebeneinander angeordneten Formen, die die Masse aus der Abmeßvorrichtung empfangen und Vorrichtungen, die zwischen dem Behälter und den Formen arbeiten und das aus einer Form herausfließende in die nächste Form leiten. K.

Amerikanisches Patent Nr 1004098. Frederick Henry Smith in London (England). Maschine zur Herstellung flacher Gummiplatte. Die Maschine besitzt zwei gegeneinander bewegliche Kolben, die zwei Stanzenmesser tragen, welche aus zwei welchen sie gelegte Gummiplatten zwei Stücke ausschneiden und gleichzeitig an den Rändern zu einem hohlen Hallwerkstück verbinden, das in der üblichen Weise weiter verarbeitet wird. Die ausgeschnittenen Stücke haben ovale Form wie die bekannten Flaschenüberzüge von Tonnisbällen. H.

Digitized by Google

Wirtschaftliche Rundschau.

Gesetz, betreffend die Handelsbeziehungen zum Britischen Reiche. Eine der Vorlagen, die dem deutschen Reichstage unter allen Umständen noch im Laufe des Jahres 1911 zu verfassungsmäßigen Beschlußfassung vorgelegt werden mußte, ist der Entwurf eines Gesetzes, betreffend die Handelsbeziehungen zum Britischen Reiche. Unterm 30. Mai 1865 hatte das deutsche Zollvereinsgebiet mit Großbritannien einen Handelsvertrag abgeschlossen. Dieser Vertrag hatte nicht nur Gültigkeit für Großbritannien und Irland allein, sondern er umfaßte auch die in diesen Ländern gesetzlich Gebiete mit Einschluß der Kolonien und der auswärtigen Besitzungen. Abgesehen davon, daß sich die beiden Kontrahenten in diesem Vertrage gegenseitig das Recht der ersten Meistbegünstigung zusagten, bestimmte Artikel 7 desselben, daß die britischen Kolonien allein das Recht haben sollten, zugunsten des Mutterlandes Differentialzölle zu erheben. Infolge dieses Vertrages hatten selbst die britischen Kolonien mit Selbstverwaltung, Kanada, Neufundland, Natal, Kapland, Neuseeland, Südaustralien, Westaustralien, Tasmanien, Viktoria, Queensland, Neusüdwales) nicht das Recht, selbständig ohne die Zustimmung des Mutterlandes Handelsverträge untereinander oder mit anderen fremden Ländern abzuschließen. Von wie großer Tragweite diese Bestimmung gewesen ist, haben wir in erster Linie im Hinblick auf Kanada zu besonderer Gelegenheit gehabt. Als Kanada im Jahre 1897 einen neuen Zolltarif aufgestellt hatte, der für die Erzeugnisse des Mutterlandes niedrigere Zollsätze vorsah als für die der anderen Länder, sah sich England veranlaßt, den deutsch-englischen Handelsvertrag zu kündigen, damit nicht auch Deutschland auf die ermäßigten kanadischen Zollsätze Anspruch erheben konnte, die ausschließlich englischen Waren zugute kommen sollten. Auf diese Weise erreichte der deutsch-englische Handelsvertrag mit dem 30. Juli 1898 sein Ende. Von diesem Zeitpunkte ab wurde das deutsche Bundesrat, um die bedeutsamen Handelsbeziehungen zwischen den beiden Ländern nicht zu stören, zunächst bis zum 30. Juli 1899 gesetzlich bevollmächtigt, den Angehörigen und den Erzeugnissen des Vereinigten Königreichs von Großbritannien und Irland sowie den Angehörigen und den Erzeugnissen britischer Kolonien und auswärtiger Besitzungen diejenigen Vorteile einzuräumen, die seitens des Reiches den Angehörigen oder den Erzeugnissen der meistbegünstigten Länder gewährt werden. Diese Ermächtigung war als ein Provisorium gedacht, das bis zum Abschlusse eines neuen Handelsvertrages mit England in Geltung bleiben sollte. Ein solcher Vertrag ist aber in der Folgezeit nie zum Abschluß gelangt. Die dem deutschen Bundesrate erteilte Befugnis wurde — wie in einer dem Reichstage vorgelegten amtlichen Denkschrift ausgeführt wird — in der Folgezeit wiederholt verlängert. Das Gesetz vom 13. Dezember 1909, betreffend die Handelsbeziehungen zum Britischen Reiche, durch welches dem Bundesrat in Anknüpfung an frühere gleichartige Gesetze die oben im Wortlaut angegebene Ermächtigung erteilt wird, hatte Wirksamkeit bis zum 31. Dezember 1911. Demgemäß mußte über die fernere Regelung des Handelsbeziehungen zum Britischen Reiche Bestimmung getroffen werden, was durch die Erteilung derselben Ermächtigung an den Bundesrat bis zum 31. Dezember 1913 auch geschehen ist. Der Bundesrat hat, wie in früheren Jahren, von der ihm erteilten Befugnis in den Weise Gebrauch gemacht, daß die Vorteile des Gesetzes den Angehörigen und den Erzeugnissen des großbritannischen Mutterlandes sowie der britischen Kolonien und auswärtigen Besitzungen mit Ausnahme von Kanada eingeräumt wurden. Vom 1. März 1910 ab sind diese Vergünstigungen für 75 Nummern des deutschen Zolltarifes auch Kanada angebilligt worden. Kanada hat von dem gleichen Tage ab die Zuschlagszölle von 33⅓ Prozent aufgehoben, welche seit dem Jahre 1906 von deutschen Erzeugnissen erhoben wurden. Die Verständigung mit Kanada ist eine provisorische und kann von beiden Teilen mit einer Frist von zwei Monaten gekündigt werden, falls in angemessener Zeit ein Handelsvertrag nicht zustande kommt. Im übrigen hat sich die Rechtslage der Handelsbeziehungen zu Großbritannien und seinen Kolonien nicht verändert. Der Handelsverkehr zwischen dem Deutschen Reiche und dem britischen Gesamtreiche in den Jahren 1907 bis 1911 folgt im wesentlichen den Bewegungen, welche die gesamte Weltwirtschaft in diesen Jahren durchlaufen hat. Das Jahr 1907 stand unter dem Einfluß der angespannten Tätigkeit aller wirtschaftlichen Kräfte, im folgenden Jahre setzte fast auf allen Gebieten ein Rückgang ein, während vom Jahre 1911 ab wieder eine aufsteigende Bewegung begann. So weist auch der deutsch-britische Verkehr fast überall für 1908 geringere Zahlen auf als für 1907. Die Jahre 1909 und 1911 dringen wieder eine wesentliche Zunahme. Zwar hat die Einfuhr aus dem britischen Weltreich im Jahre 1911 mit 1433,1 Millionen Mark diejenige des Jahres 1907 mit 1306,2 Millionen Mark nicht ganz erreicht, die Ausfuhr dorthin hat aber im Jahre 1911 mit 1392,8 Millionen Mark diejenige des Jahres 1907, mit 1326,6 Millionen Mark, welche den bisherigen Höchststand darstellte, überflügelt. Der deutsche Außenhandel mit dem britischen Gesamtreich (einschließlich Kolonien) nahm in den Jahren 1909 und 1911 in der Einfuhr und Ausfuhr wiederum, wie früher, die erste Stelle ein.

Die Einfuhr (ohne Edelmetalle) hatte im

Jahre	einen Wert von Millionen Mark	= Prozent der Gesamteinfuhr
1907	1606,2	20,7
1908	1368,5	19,4
1909	1504,1	17,7
1910	1443,1	19,4

Die Ausfuhr (ohne Edelmetalle) hatte im

Jahre	einen Wert von Millionen Mark	= Prozent der Gesamtausfuhr
1907	1321,6	19,4
1908	1243,4	19,4
1909	1353,4	19,0
1911	1392,8	18,6

Die Handelsbilanz war wie auch in früheren Jahren für Deutschland passiv. Die Mindereinfuhr belief sich im Jahre 1907 auf 279,6 im Jahre 1908 auf 114,5, im Jahre 1910 auf 294,7 und im Jahre 1911 auf 340,3 Millionen Mark. Bis zum Jahre 1907 stand das Mutterland Großbritannien an der Spitze aller Länder, mit denen Deutschland Handel trieb. 1908 wurde es von den Vereinigten Staaten von Amerika überholt, stand 1909 hinter den Vereinigten Staaten und dem europäischen Rußland an dritter Stelle und nimmt im Jahre 1911 mit 1868,4 Millionen Mark Gesamtumsatz hinter dem europäischen Rußland aber vor den Vereinigten Staaten den zweiten Platz ein. Der Gesamtwarenumsatz mit Großbritannien, den Vereinigten Staaten von Amerika und Rußland erreichte in den Jahren 1907 bis 1911 folgende Werte:

	Großbritannien	Vereinigte Staaten	Rußland
	Millionen Mark		
1907	2031,4	2732,4	1587,1
1908	1646,4	1410,4	1395,8
1909	1740,4	1669,4	1808,2
1911	1868,4	2220,3	1933,4

Hierbei ist aber zu beachten, daß aus und über Großbritannien weit mehr Waren bezogen wurden, als die deutsche Einfuhrstatistik nachweist, weil ein großer Teil des in London, Liverpool usw. gelandeten Waren in überseeischen Ländern erzeugt oder hergestellt und daher nach den bestehenden Vorschriften für diese angeschrieben wird. Mit welchen Werten die hauptsächlichsten Länder an der Einfuhr und Ausfuhr Deutschlands in den beiden letzten Jahren beteiligt waren, geht aus den nachstehenden Angaben hervor:

	1911	1909
Einfuhr:		
Rußland	1386,6	1343,4
Vereinigte Staaten von Amerika	1187,6	1262,6
Großbritannien	766,6	723,3
Österreich-Ungarn	489,4	794,7
Frankreich	309,9	485,1
Britisch Indien	404,0	314,0
Ausfuhr:		
Großbritannien	1102,0	1118,0
Österreich-Ungarn	621,6	767,2
Vereinigte Staaten von Amerika	632,7	606,3
Rußland	644,1	444,5
Frankreich	534,6	455,1
Niederlande	490,7	454,5

Der Handelsverkehr mit den britischen Kolonien zeigt im allgemeinen dieselbe Entwickelung wie der Verkehr mit dem Mutterlande. Die Bedeutung des Warenverkehrs zwischen Deutschland und den auswärtigen Besitzungen Großbritanniens im Jahre 1911 geht aus der nachstehenden Übersicht hervor:

	Einfuhr	Ausfuhr
	Millionen Mark	
Großbritannien	32,4	11,1
Gibraltar, Malta, Cypern	1,1	2,5
Britisch Ostafrika	6,4	7,4
Britisch Südafrika	59,6	44,4
Britisch Westafrika	100,3	18,7
Aden	4,2	0,1
Britisch Indien	404,0	89,7
Britisch Malakka	43,6	19,2
Ceylon	35,4	4,2
Hongkong	0,1	4,4
Kanada	10,6	36,6
Übriges britisches Amerika	12,2	2,3
Australischer Bund	264,9	43,2
Neuseeland	8,1	4,4
Übriges britisches Australien	4,7	4,6
Zusammen	1733,1	1392,8

Deutschland nahm 1908 von den fremden Ländern in der englischen Ausfuhr die erste Stelle ein vor den Vereinigten Staaten von Amerika, während es bisher hinter diesen an zweiter Stelle stand, ist aber im Jahre 1909 wieder von ihnen überflügelt worden. In der Einfuhr behauptete es hinter den Vereinigten Staaten von Amerika den zweiten Platz. Großbritannien nahm 1909 von letzteren mehr als doppelt so viel Waren als von Deutschland. Nach der englischen Handelsstatistik wurden 1909 aus deutschen Häfen 58,3 Prozent über deutsche, 29,8 Prozent über niederländische, 11,4 Prozent über belgische, das Rest über andere Häfen nach Großbritannien ausgeführt. Was die deutsche Ausfuhr der für uns der Hauptsache nach in Be-

tracht dammenden Erzeugnisse nach Großbritannien anbetrifft, so stellte sich dieselbe nach der deutschen amtlichen Handelsstatistik in den beiden letzten Jahren wie folgt. Die Mengen verstanden sich in Doppelzentner netto, die Werte sind in 1000 Mark angegeben, so daß die Zahl 100 also bei den Werten 100 000 Mark bedeutet.

Deutschland nach Großbritannien

Statist. Nummer	Bezeichnung der Warengattung	1910 Dz.	1910 Wert	1909 Dz.	1909 Wert
98e	Gummischuhe und andere Kautschukerzeugnisse	33	2	28	3
373	Kieselguhr und Zubereitungen daraus nicht zum Genuß	384	15	173	4
394a	Kunstseide, ungezwirnt oder zweimal gezwirnt, ungefärbt	489	609	264	332
394d	— gefärbt	4	12	9	13
395	Kunstseide zweimal gezwirnt	1	0	9	1
504a	Wachstuch, grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt usw.	4	1	35	[illegible]
504d	— mit glatter Oberfläche bedruckt; Wachsmanschetten, Wachstaft	127	34	73	14
608a	Fußbodenbelag aus Linoleum usw., in der Masse einfarbig, unbedruckt	3777	220	2644	133
608d	— einfarbig bedruckt	53	2	43	2
609	— mehrfarbig, nicht bedruckt	8212	665	9662	700
610	Tapeten, Linoleum usw. aus Linoleum	600	34	359	24
306	Gewebe mit Zelluloid überstrichen	29	11	23	9
99	Kampfer	11d	38	36d	110
554	Künstliches Leder aus Lederabfällen	12	7	92	10
639a	Zelluloid, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	4099	600	2493	1120
639d	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	436	243	403	211
640	Waren aus Zelluloid, Galalithnow., anderweit nicht genannt	3599	2698	2601	2081
650d	Chemisch bereiteter Holzstoff, Stroh-, Esparto- und anderer Faserstoff	314037	5015	308912	4184

Umgekehrt bezog Deutschland aus Großbritannien die folgenden für uns in Frage kommenden Erzeugnisse:

Deutschland bezog aus Großbritannien

Statist. Nummer	Bezeichnung der Warengattung	1910 Dz.	1910 Wert	1909 Dz.	1909 Wert
98a	Gummischuhe und andere Kautschukerzeugnisse	1245	129	1414	141
99	Kampfer	414	214	696	237
373	Kieselguhr und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	648	39	658	33
394a	Künstliche Seide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	467	607	492	728
394d	— gefärbt	4	14	3	3
395	Kunstseide zweimal gezwirnt	—	—	1	2
504a	Wachstuch, grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt, Packfilz, ungefärbt	41	4	34	5
504b	— mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch, Packfilz, gefärbt; Wachsmanschetten, Wachstaft	2692	397	3030	487
606	Gewebe mit Zelluloid überstrichen	39	17	48	14
608a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse einfarbig, unbedruckt	404	22	250	13
608d	— einfarbig, bedruckt	463	29	347	20
609	— mehrfarbig	23	2	62	4
554	Künstliches Leder aus Lederabfällen	45	5	1	4
639a	Zelluloid, Galalith usw. rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	1199	810	1367	414
639d	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	199	60	124	72
640	Waren aus Zelluloid, ähnlichen Formmassen (Galalith) usw. anderweit nicht genannt	640	1021	585	585
650b	Chemisch bereiteter Holz-, Stroh-, Esparto- und anderer Faserstoff	2748	49	284	4

Die vorstehenden Ausführungen ergeben, daß es im beiderseitigen Interesse gelegen erscheint, für den ungestörten Fortgang der bedeutsamen Handelsbeziehungen zwischen Deutschland und dem Britischen Reiche Sorge zu tragen. Dies soll, wie in den Vorjahren, dadurch erreicht werden, daß die dem Bundesrat erteilte Vollmacht zu einer einstweiligen Regelung dieser Beziehungen um zwei Jahre verlängert worden ist. J. B.

Caoutchouc Indigène, H.-G. in Brüssel. Unter dieser Firma wurde eine Gesellschaft mit einem Million Francs Aktienkapital gegründet, welche die Verarbeitung von altem Kautschuk nach einem neuen Verfahren betreiben soll.

American Artificial Silk Manufacturing Company. Unter dieser Firma wurde mit einem Kapital von zwei Millionen Dollars eine Gesellschaft gegründet, die in Camden, N. J., eine große Kunstseidenfabrik errichten wird. — In die Vereinigten Staaten werden jährlich zwei Millionen amerikanische Pfund Kunstseide als Rohmaterial eingeführt, weitere nicht Millionen Pfund in fertigen Industrieerzeugnissen. Bei dem hohen Zoll glaubt man, daß die neue Gesellschaft konkurrenzfähig sein wird. — Präsident der neuen Gesellschaft ist Judge Gaynor in Newyork (gleichzeitig Präsident der Rodgers Thompson Giveaway and Silk Mills). Vizepräsident ist Henry Bernstein von der Firma S. Kaufmann Co. in Philadelphia (Seidenbandfabrik); zum Fabrikleiter wurde Carl v. Wagner, früher Geschäftsführer der Kunstseidenfabrik in Trautenau (Böhmen), ernannt.

Rechtsstreite.

Zwischen der Aktiengesellschaft **Sächsische Kunstseidewerke** und der **Stadtgemeinde Elsterberg** schwebt zur Zeit ein Zivilprozeß vor dem hiesigen Landgericht. Die Stadtgemeinde Elsterberg verlangt von genannter Gesellschaft die für den Grundstückserwerb aufgewendeten 31000 Mk., weil die bei Gründung der Werke abgegebenen Zusagen nicht erfüllt seien. Die Stadtgemeinde Elsterberg hatte den Sächsischen Kunstseidewerken das nötige Baugelände unentgeltlich, aber unter gewissen Voraussetzungen überlassen. Ersteres sollte die Fabrik mindestens 20 Jahre in Elsterberg verbleiben, und weiter sollte die Fabrik in dem im Gründungsprospekt angegebenen Umfang ausgebaut werden; die Stadt ging dabei von der Annahme aus, daß eine große Zahl Arbeiter in Elsterberg anzusiedeln und ihr außerdem eine ergiebige Steuerquelle zugeführt würde. Nachdem von der Inbetriebsetzung der Kunstseidewerke unterblieben sei und die jetzige Fabrikanlage in dem Betriebe nur einen sehr geringen Umfang angenommen habe, müsse die Stadtgemeinde auf der geforderten Entschädigung bestehen. Der Vertreter der Kunstseidewerke bestreitet, daß die Abschließung des fraglichen Vertrages nicht durch die Gesellschaft, sondern durch drei Gründer erfolgt sei. Das überlassene Grundstück sei wertlos gewesen, und die früher aufgestellte Rentabilitätsberechnung sei sehr reichlich gewesen. Nur dadurch, daß die Preise für Kunstseide in Deutschland plötzlich um 150 Prozent herabgegangen seien, sei die aufgestellte Rechnung über den Haufen geworfen worden. Im übrigen stehe im Sinne der Gesellschaft, daß in der Fabrik noch andere Waren fabriziert werden können. Die jetzt in den Gebäuden untergebrachte Pflanzenfabrik sei eine der größten in Deutschland, die Gesellschaft wolle außerdem mindestens 31000 Mk. verdienen. Weiter habe die Gesellschaft jetzt noch die anderen Unternehmen in den Räumen untergebracht und eine Reihe von Arbeitern und Verarbeitern stände dort in Beschäftigung. Eine Täuschung durch die Gesellschaft könne nicht vorliegen. Der Prozeß wird jedenfalls längere Zeit in Anspruch nehmen, da beide Parteien neue Beweisanträge gestellt haben.

Unglücksfälle

Die Brandgefahr in der Zelluloid-Industrie. Der Deutsche Hilfsverein hat — in Gemeinschaft mit anderen Organisationen — vor einiger Zeit an den Bundesrat und den Reichstag eine Petition gerichtet, in welcher unter eingehender Darlegung der Feuergefahr durch Gutachten eines Sachverständigen begründete Abwehrmaßnahmen gegen die Feuergefahr in den Zelluloid verarbeitenden Betrieben gefordert wurden. Unter Anleitung an eine österreichische, die gleiche Materie behandelnde Verordnung forderte die Petition eine Bundesratsverordnung für den Schutz der in der Zelluloidbranche beschäftigten Arbeiter.

Die Petition machte bezüglich der Frage, welche Anforderungen die gewünschte Verordnung zu erfüllen habe, die nachfolgenden Vorschläge:

Digitized by Google

1. **Konzession für die Anlage der Betriebe.** Es erscheint uns notwendig, daß nicht nur die Zelluloidfabriken, sondern auch die verarbeitende Industrie der Konzessionspflicht nach § 16 der Gewerbeordnung unterstellt werden. Die Unglücksfälle, die wir dargestellt haben, beweisen, welche Gefahr für die Umgebung solcher Betriebe besteht und lassen den Anspruch gerechtfertigt erscheinen, daß in der Nähe von Wohnstätten solche Betriebe überhaupt nicht errichtet werden dürfen. Desgleichen erscheint es zweckmäßig, daß auch mehrere Etagen übereinander solche Betriebe ihre Betriebsstätten nicht haben sollten, da es sich wiederholt gezeigt hat, daß bei auftretenden Bränden den beschäftigten Personen der Ausgang aus solchen oberen nicht möglich ist, selbst wenn mehrere Ausgänge vorhanden sind. Die Arbeitsräume sollten nur aus ebener Erde oder in der obersten Etage eines Hauses liegen und die Räume in denen Zelluloid verarbeitet wird, getrennt von den übrigen Arbeitsräumen eines gemischten Betriebes gehalten werden. Es kann auch nicht genügen, daß, wie es hier geschehen ist, die Polizei besondere Verordnungen erläßt, die aus feuerpolizeilichen Rücksichten diktiert sind, vielmehr scheint es geboten, daß allgemein durchgreifende Vorschriften erlassen werden.

2. **Ein genügender Luftraum für die Arbeiter.** Es wird vielfach von den Arbeitern Klage geführt und die Statistik der beiden Gewerkschaften ergibt die Richtigkeit dieser Beschwerde, daß die Maschinen in kleinen Betrieben eng aneinander stehen so daß ein natürliches Hindurchkommen bei dem übrigen Fluß nicht möglich ist. Solche Hindernisse sind bei ernsten Gefahren sich wiederholt unangenehm bemerkbar gemacht haben, mußten beseitigt werden. Es muß ein freies Hantieren und ungehindertes Durchgehen durch die Arbeitsräume möglich sein und den enge Zusammenrücken der Arbeitsplätze verboten werden.

3. **Freie Ausgänge.** Für diese Betriebe genügt nicht ein Ausgang, sondern es muß dem Arbeiter möglich sein, sobald ein Ausgang durch Feuer oder Qualm versperrt ist, einen andern wählen zu können. Je nach der Größe des Betriebes und der Betriebsstätte wird man nicht nur zwei, sondern mehrere Ausgänge fordern müssen. Die Türen müssen nach außen anschlagen.

4. **Sofortige Beseitigung der Abfälle und halbfertiger Arbeit.** Werden die Ansammlung der Abfälle sowohl im Betriebsraum als in besonderen Lagerstätten hat vielfach Anlaß zum Entstehen von Bränden gegeben. Die feinen Späne, die bei der Bearbeitung des Materials entstehen, entzünden sich sehr leicht und kommen solche Entzündungen oft sogar bei der Verarbeitung in der Fräsmaschine vor, denn es genügt ein starkes Warmlaufen des Materials, um die feinen Späne zum Glimmen zu bringen. Wird diese Gefahr nicht sofort vom Arbeiter erkannt, so entsteht ein schneller Umsichgreifen der Brandes. Es muß deshalb verlangt werden, daß mehrmals am Tage die Abfälle beseitigt werden und nicht große Massen bei Beginne lagern, sondern bald beseitigt werden. Der Brand der Schlitzschen Fabrik in Wien läßt darauf deuten, daß gerade durch die große Lagerung von Abfällen der Brandzustande gekommen ist und schnell umfangreiche Nahrung fand. Auch bietet die Ansammlung des Materials zur Bearbeitung (Pressen und Malen, eine große Gefahr, die halbfertigen Fabrikate sollten in einem besonderen Trockenraum untergebracht werden. In den Arbeitsräumen darf nur soviel Material lagern, als zu einem halbtägigen Gebrauch nötig ist.

5. **Wiederholtes Staubentfernen.** Bei der Verarbeitung des Materials entwickelt sich mehr viel Staub, der wiederholt entfernt werden muß, weil er gleichfalls eine sehr große Entzündungsgefahr bietet. Es müssen deshalb die baulichen Einrichtungen des Betriebes so gestaltet sein, daß eine Entfernung des Staubes regelmäßig und leicht durchgeführt werden kann.

6. **Die Heizungsanlagen** müssen so eingerichtet sein, daß sie eine Entzündung der Materials nicht herbeiführen können. Insbesondere ist die Verwendung von eisernen Öfen im Betriebe zu untersagen. Empfohlen wird sich für diese Betriebe die Warmwasserheizung. Wenn Schmelzöfen und Kachelöfen bei ist werden, so muß die Feuerung der Öfen immer von einem vom Betriebe abgesonderten Raum aus geschehen. Die Pressen und Wärmeapparate müssen mittels Dampfheizung erhalten werden.

7. **Die Beleuchtung der Betriebsräume** sehre wenn möglich, durch elektrisches Licht geschehen, Gaslicht nur mit großer Vorsicht verwendet und Petroleumlicht überhaupt als Beleuchtungsmittel ausgeschieden werden.

8. **In jedem Betriebe müssen Feuerlöscheinrichtungen** vorhanden sein, besonders bedarf es der Verordnung, daß an jedem Arbeitsplatz ein mit Wasser gefüllter Eimer steht, es daß kleine Brände leicht gelöscht werden können. Es bedarf außerdem der Einrichtung von Alarmsignalen, um die im Betrieb beschäftigten Arbeiter auf die Gefahr aufmerksam zu machen.

9. **Brennbare Flüssigkeiten,** wie Spiritus, Äther usw. sollten nur in geringen Mengen in der Betriebsstätte vorhanden sein, vor allen Dingen ist jeden Lagern von diesen Brennstoffen im Betriebe zu untersagen.

10. **Der Lagerraum,** in dem größere Bestände vorhanden sind, ist von außen zu beleuchten.

11. **Die Lagerräume** dürfen nicht jedermann zugänglich sein, sondern nur bestimmten vom Betriebsunternehmer beauftragten Personen.

12. **Das Betreten der Lagerräume** mit offenem Licht sowie das Rauchen im Betriebe muß streng verboten werden. In der Betriebsstätte darf nur soviel Material vorhanden sein als zum Tagesverbrauch notwendig ist. Die Abfälle und wenn möglich, die Rohmaterialien sind in Wasserbehältern aufzubewahren.

13. **Bei größeren Lagerungen** müssen Vorschriften erfüllt werden wie sie für das Lagern von Pulver und explosiven Stoffen gefordert werden.

14. **Für die Durchführung** der peinlichen Innehaltung der Verordnung trägt das Unternehmer die Verantwortung oder eine von ihm zur Aufsicht beauftragte Person.

15. **Die Beschäftigung** von jugendlichen Arbeitern unter 18 Jahren muß in solchen Betrieben untersagt werden, da solchen jugendlichen Arbeitern die Gefahr den Betrieben in der Regel unbekannt sein dürfte und man in solchen Betrieben Arbeiter und Arbeiterinnen in jugendlichem Alter nicht der Gefahr aussetzen sollte durch Leichtfertigkeit und Unachtsamkeit schwerem Unheil herbeiführen.

16. **Verbot der Hausarbeit.** Es hat sich in letzter Zeit der Umfang der Hausarbeit für diese Industrie sehr gesteigert. Es ist klar, daß bei der Hausarbeit die Gefahr von Bränden außerordentlich erhöht wird, weil hier alle Aufsicht fehlt, wie die Gefahr, angegewirkt werden könnte, und bei Bränden ein schweres Unheil angerichtet werden kann, wenn solche Betriebsstätten inmitten von Wohnungen sich befinden. Wenn uns bisher größere Unglücksfälle nicht bekannt geworden sind, so möchten wir dennoch schon heute auf die Gefahr hinweisen, ehe es zu schweren Unfällen kommt.

17. **Die Lagerung** von Zelluloid in Handelsgeschäften wird gleichfalls eine besondere Fürsorge durch Vorschrift bedürfen. Es ist gar nicht abzusehen, welch schwere Unglücksfälle in großen Geschäftshäusern dadurch entstehen können, wenn sie sich sehr umfangreichen Lage von Zelluloidgegenständen in Brand gerathen sollte. Es müßte auch hier Fürsorge getroffen werden, daß die Lagerung in Verkaufsräumen auf das weitgehendste beschränkt wird und für den Fall daß in umfangreichen Mengen Gegenstände zum Verkauf angeboten werden, diese Verkaufsräume besonders von den übrigen getrennt und durch besondere Absperrungen geschützt werden.

18. **Die Herstellung** von Zelluloidarbeiten im Gefängnis sollte unter allen Umständen verboten werden. Wie uns berichtet wurde, sind bei Nürnberger Gefängnis seinerzeit Zelluloidarbeiten hergestellt worden. Bei Entstehung eines Brandes würde in den engen Räumen der Gefängnisse der Gefangene unrettbar verloren sein, wenn in seiner Zelle oder in seiner Werkstatt mit verschlossenen Ausgängen ein Feuer ausbrechen sollte.

Technische Notizen.

Verfahren zur Darstellung von Isopren. (Von Dr. Carl Harries in Kiel, Bismarckallee 12.) Deutsche Patent-Anmeldung H. 51 495 Kl. 12o, vom 2. August 1910. Ipuinlit (Journ. f. prakt. Chemie, 83, 149 und 85, 1) hat angegeben, daß Amylenbromid $(CH_3)_2CBr-CH_2Br$ CH_3 beim Erhitzen mit chinolinhaltigem Kali Bromwasserstoff abspaltet und Dimethylallylen $(CH_3)_2C=C=CH_2$ vom Siedepunkt 39—40° liefert. Wenn man dieses Dimethylallylen dann wieder mit Bromwasserstoff behandelt, so lagert sich letzteres in anderer Weise an das Allylen an und es entsteht das Bromid $(CH_3)_2CBr-CH_2-CH_2Br$, dieses soll dann mit alkoholischem Kali in geringer Ausbeute Isopren vom Siedepunkt 33—40° entstehen lassen. Es bei niedrigen Temperaturen, die jedenfalls 200° nicht übersteigen. Diese Angaben von Ipuinlit haben sich bei der Nachprüfung bestätigt, nur bei ein Vergleich mit einem auf anderem synthetischen Wege dargestellten Isopren ergeben, daß das „Isopren Ipuinlit" nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemisch von $^2/_3$—$^3/_4$ Isopren und $^1/_3$—$^1/_4$ Dimethylallylen besteht. Es besitzt nämlich einen Brechungswinkel von 33° 35′ — 33° 40′ wie natürliches Isopren (aus Kautschuk destilliert) während reines Isopren einen solchen von 11° 5′ bei derselben Temperatur anzeigt. Nun hat sich das ganz neue technische Effekt herausgestellt, daß man aus Dihalogeniden bzw. Halogenhydrinen bei Isopreniten in einer Operation unter fast vollständiger Umgehung der Bildung des Dimethylallylens zum Isopren gelangen kann, wenn man diese Körper auf 400—600° mittels trockenen basischen Oxyde oder Oxyhydrate wie z. B. Natronkalk, getrocknetem Calciumhydroxyd-Magnesia einwirken läßt. Die beste Temperatur zu dieser Reaktion liegt bei ca. 500°. Indessen ist das Temperaturgebiet sehr weit, man kann noch erheblich höher oder niedriger gehen. Das Merkwürdige und Neue ist nun hierbei, daß die Dihalogenide oder Halogenhydrine bei den höheren Temperaturen in anderer Weise Halogenwasserstoff bzw. das Wasser abspalten als bei niederer Temperatur, außerdem gelingt es so viel leichter halogenfreie Endprodukte zu erzielen, welcher Effekt nach dem Ipuinlitschen Verfahren sehr schwierig zu erreichen ist. Es wäre nicht unmöglich, daß die eigentümliche Wirkung auf die Anwendung von gekühlten trockenen Basen zurückzuführen ist, welche darüber geleitete Stoffe einen katalytisch bei den hohen Temperaturen zersetzen und dann erst die abgespaltene Halogenwasserstoffsäure binden. Das so gewonnene Isopren besitzt einen Brechungswinkel von 32° 11′ — 32° 50′ und liefert reichlich Kautschuk. Um die Allgemeinheit der Reaktion zu zeigen, nicht die Körper im einzelnen aufgeführt, die bei obigem Verfahren Isopren ergeben haben: Amylenchlorid $(CH_3)_2CCl-CHCl-CH_3$, Amylendibromid $(CH_3)_2CBr-CHBr-CH_3$, Amylenchlorhydrin $(CH_3)_2C(OH)-CHCl-CH_3$, ebenso das entsprechende Bromhydrin, alles Substanzen

Digitized by Google

welche sich zum Amylen $(CH_3)_2C=CH-CH_3$ addieren. Weiter die Dibromide, welche man erhält, wenn man Isoamylbromid bei Gegenwart von Eisenpulver bromiert. Das Produkt ist augenscheinlich ein Gemenge verschiedener Bromide des Isopentans, es kann aber ohne weitere Reinigung Verwendung finden. Sodann bei Versuchen im kleinen Maßstabe ergeben die Bromide Ausbeuten von 50—70 Proz. der Theorie und die Chloride reiche von 30—40 Proz. der Theorie.

Beispiele: I. 1 kg Amylbromid oder Chlorid werden mit 800 bis 1000 g Natronkalk oder gebrannten Kalk, der auf ca. 600° erhitzt worden ist, tüchtig gemischt. Derselbe befindet sich in einem Metallgefäß geeigneter Form, dann man bereitet das benutzte Zusatzmittel in Röhren aus und destilliert den Halogenadditionsprodukt während die Röhren gleichzeitig auf ca. 600° erhitzt werden. Das Destillat ist leicht zu rektifizieren. II. Das Gemisch von Bromiden, welche bei der Bromierung des Isoamylbromids entstehen, fällt man am besten auf den mäßigten Natronkalk an.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Isopren aus Dihalogeniden oder Halogenhydrinen des Isopentans der allgemeinen Formel $C_5H_{10}X_2$ oder $C_5H_{11}X(OH)$ mit Ausnahme des Chlordimethylvinylcarbinols, dadurch gekennzeichnet, daß diese Stoffe mit basischen Oxyden oder Hydroxyden auf Temperaturen oberhalb 200° erhitzt werden.

Verfahren zur Darstellung von Isopren. Von Dr. Carl Hess in Kiel, Bismarckallee 12. Deutsche Patent-Anmeldung H. 57550. Kl. 12o, vom 4. November 1910. In der früheren Anmeldung H. 51403 Kl. 12o, ist gezeigt worden, daß man das Verfahren von Ipatieff zur Darstellung von Isopren auch verwenden kann. Indem man den Dihalogenid über erhitztes Natronkalk oder ähnliche Oxyde bei Temperaturen von 500—600° leitet. Bei höherer Temperatur wird die Abspaltung des Halogens ausgeschlossen und in dem Sinne zur Bildung von Isopren wie von Dimethylallylen gelenkt. Nun hat sich aber herausgestellt, daß in einigen Fällen die Anwendung von fixen Alkalien bei der hohen Temperatur einen Reduktionsprozeß dessen hervorruft, daß z. B. aus Amylendibromid Amylen entrückgebildet wird:

$$(CH_3)_2C-CH\ CH_2\ (CH_3)_2C=CH\ CH_2$$
$$Br\ \ Br$$

Hierdurch wird entsprechend die Ausbeute an Isopren beeinträchtigt. Um dies zu vermeiden, können mit Erfolg an Stelle der Basen oder Metalloxyde deren Karbonate oder ihre Salze mit organischen Säuren benutzt werden, oder aber man leitet gleichzeitig mit dem Dihalogenid oder Halogenhydrin einen Strom von Kohlendioxyd hindurch, oder setzt diesen Stoffen organische Säuren wie Oxalsäure oder Essigsäure hinzu und destilliert über die Basen oder Metalloxyde. Die beste Temperatur für die Reaktion ist ca. 600°, sie liegt aber innerhalb weiten Grenzen, weil unter und über 600°. Bei diesen Reaktionen bilden sich zum Teil schon in einer Phase die Monohalogenide, die dann ohne bei Anwendung von ähnlichen Karbonaten nunmehr die Moleküle Halogenwasserstoff abspalten und in Isopren übergehen. Aus dem Reaktionsprodukte kann man nach dem Abdestillieren der Isopentanfraktion solche ungesättigte Halogenisopentene destillieren und welchen man durch nochmaliges Ueberleiten über die erhitzten Karbonate zu Isopren gewinnen kann. Von Halogenadditionen und Dihalogeniden des Isopentans wurden bisher folgende Verbindungen untersucht:

Isoamylbromid $(CH_3)_2CH\ CH_2\ CH_2\ CH_2Br$,
Isoamylendibromid $(CH_3)_2CBr\ CHBr\ CH_3$,
Isoamylenchlorhydrin $(CH_3)_2COH\ CHCl\ CH_3$.

Die Bromide wurden durch Bromieren von Isoamylbromid entweder und als Gemenge von mehreren Bromiden und. d. d. Dibrom-2-Methylbutan-$CH_3Br\ CH\ CH_2\ CH_2Br$ erhalten durch Behandlung von dem Glykol

$$OH\ CH\ \ CH-CH_2CH_2OH$$
$$CH_3$$

mit Bromwasserstoffsäure.

Dichlorisopentan. $Cl\ CH_2\ CCl-CH_2-CH_3$ aus
$$CH_3$$
$$ClCH_2\ COH-CH_2-CH_3$$
$$CH_3$$

durch Umsetzen mit Chlorwasserstoff erhalten.

1-Chlor-2-Oxyd-2 Methylbutan-$CH_2Cl\ COH\ CH_2\ CH_3$
$$CH_3$$

von Tiffeneau früher dargestellt. Es ist damit gezeigt worden, daß es ganz gleichgültig ist, in welchem Stellung sich die Halogenatome im Isopentan befinden. Beispiele: I. Als einfachstes Mittel zur Abspaltung dient sich der Natronkalk, erwiesen das in folgender Weise vorbereitet wird. Er wird zunächst in Metallgefäßen durch Erhitzen möglichst stark getrocknet, sodann wird Kohlendioxyd anfangs eingeleitet, bis die Sättigung möglichst erfolgt ist. Zur Ausführung der Reaktion schließt man den Deckel, erhitzt auf ca. 600° und läßt das Amylendibromid auf den Boden des Gefäßes dergestalt eintropfen, daß die Dämpfe durch die darüberliegenden Schichten steigen müssen. Durch diese Vorsichtsmaßregel bei der Operation durch Zusammenhalten des Calciumbromids abtritt, kann man durch Drahtnetze, auf denen der Natronkalk ausgebreitet liegt, ständig Gasen halten. Diese Drahtnetze dürfen natürlich nicht aus oxydierbarem Metall bestehen, sie scheinen außerdem die Reaktion katalytisch zu befördern. Auf ein Kilogramm Amylenbromid verbrauchte man ca. 500—1000 g Natronkalk oder gebrannten Kalk und man erhält etwa 60—70% der Theorie an reinem Isopren. 2. Zur Abspaltung von Salzen organischer Säuren trocknet man Calciumoxalat oder Calciumacetat oder die entsprechenden Natriumsalze oder deren Gemenge, aber letzte stark und führt die Operation im übrigen in der gleichen Weise aus. Bei Anwendung von Acetaten ist das erhaltene Isopren durch Reinigung und etwas Aceton verunreinigt, welches man aber leicht durch Schütteln mit Wasser daraus entfernen kann. Auf 1 kg Amylenbromid sind 300—1200 g Calciumoxalat oder 600—1000 g Natriumacetat erforderlich. 3. 500 g Amylenbromid werden mit ca. 50—50 g wasserfreier Oxalsäure vermischt und aus einem Destillationskolben in das mit gebranntem Kalk — Natronkalk oder anderen basischen Mittel — beschickten auf ca. 600° erhitzten Gefäß hinzudestilliert. Hierbei zerfällt wahrscheinlich ein Teil der Oxalsäure in Kohlendioxyd, wodurch die reduzierende Wirkung des basischen Oxyds herabgesetzt wird, diese die Ausbeute an Isopren ist erheblich besser als nach dem älteren Verfahren, auch besitzt es einen besseren Brechungsindex. 4. 500 g 1-Chlor-2-oxy-2-methylbutan werden mit ca. 50—50 g wasserfreier Oxalsäure in einem Destillationskolben erhitzt und die Dämpfe direkt über das auf ca. 600° mäßig dunkelnde Oxyd Natronkalk oder gebrannter Kalk geleitet. In diesem Falle geht ein Teil 1-Chlor-2-oxy-2-methylbutan unzersetzt hindurch und kann nach dem Abdestillieren des Isoprens zurückgewonnen und abermals durch den Apparat hindurchgeschickt werden.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Isopren, darin bestehend, daß vom Isopentan abgeleitete Halogenhydrine oder Dihalogenide dampfförmig über Karbonate oder Salze organischer Säuren bei höheren Temperaturen geleitet werden, oder, indem man gleichzeitig mit den Halogenhydrinen oder Dihalogeniden Kohlendioxyd oder organische Säuren über basische Oxyde oder Hydroxyde leitet.

Ueber **künstlichen Kautschuk** hat der Generaldirektor der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft Dr. C. Duisberg in der Hauptversammlung des Deutschen Museums in München am 5. Oktober 1911 sich wie folgt geäußert:

Die chemische Industrie hat sich neuerdings auch auf ein Gebiet gewagt, auf das die Chemie noch vor kurzem einen großen Bogen anlegte, wo die Herstellung der Kunstseide und der künstlichen Edelsteine und das zähe und entbehrliche Kolloid diamantiert. Nachdem C. Harries mit vielen Jahren das Gebiet des natürlichen Kautschuks bearbeitet und den Boden für die Synthese vorbereitet hatte. Ist es im August 1909 Fritz Hofmann im Verein mit C. Coutelle von den Elektrizitäts-Fabriken Leverkusen gelungen, das Kautschuk künstlich darzustellen, als andere Verfahren für diese Zwecke waren schon von Harries selbständig gefunden. Wir haben noch mehr getan und auch hier die Natur übertrumpft. Indem wir neben dem Pflanzenkautschuk noch mehrere andere neue Kautschuke dargestellten. — Bei Lösung dieser Aufgabe handelte es sich besonders um eine kunstgemäßte mit großer Ausdauer viele Jahre ang. auf rein wissenschaftlichem Wege und unter Verwendung reinster Materialien durchgeführte Untersuchung. Es mußte eine lange Zeit genommen werden, bevor nach langer Bemühung ist die Bewegung gelungen. Noch trotzen einige Außenwerke noch will es nicht gelingen, im Kunstprodukt die größte Elastizität mit dem größten Festigkeit zu vereinigen. Aber auch diese Vorwerke sind unterminiert und müssen nur rechten Zeit aufliegen, dessen sind wir sicher.

Um welche gewaltigen Werte es sich hier handelt, gehe daraus hervor, daß der jährliche Weltbedarf an Kautschuk, der im letzten Jahre 1 000 000 t groß war, bei dem zur Zeit geltenden Marktpreis von Mk. 12 bis 14 per Kilo eine Milliarde Mark beträgt, was einem Jahre betrug die Kilopreise sogar Mk. 24—1, dabei ist zu bemerken, daß das Produkt einer noch viel größeren Ausnutzung fähig ist. — Im Vergleich dazu ist das Umsatz der Teerfarben-Industrie Deutschlands, mit etwa 500 Millionen Mark ein n. In Zahlen ausgedrückt, dennoch also die edemische Industrie dem größeren Problem. Aber das Wagnis ist für außerordentlich groß, soll die Fabrikation in Konkurrenz mit der Natur aufgenommen werden, wissen wir doch, daß der Herstellungspreis des reinen Kautschuks zwar um Mk. 4 — herum, derjenige des Plantagen-Kautschuks aber wie in Java, Sumatra und Ceylon gewonnen wird, zwischen Mk. 2 — und 3 — beträgt. Die Meilensteinsteinen der neuen Kautschuke sind das bei 33° siedende, edemised reine Isopren, das auf synthetischem Wege gewonnen werden kann und mit dem aus natürlichem Kautschuk durch Trockendestillation darstellbaren Körper identisch ist, den bei 40° siedenden höheren Homologen des Isoprens, das β γ Dimethylbutadien und den bei —6° siedende niedrigeren Homologen, der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Butadien oder Kaytylen. Wie wird nun aus diesen leicht beweglichen und niedrig siedenden Flüssigkeiten der zähe feste nicht mehr zerreißbare dehnbare Kautschuk. Es ist das Ei des Kolumbus. Entfernen langdauernden Erhitzen dieser Flüssigkeiten — das ist der Weg der Erfindung — verbindet die relative kleinen Moleküle zu den großen Verbänden des Kolloids zusammen. Daß die Gummi-Industrie mit dem neuen Material etwas anzufangen vermag, zeigen von der Kunstgummi-Gesellschaft und Otto Rohm & Co. zu Hannover hergestellte Gebrauchsgegenstände, Automobil- und Fahrradreifen, sowie Kabel und Schläuche. — Die Frage, ob wir es der Technik gelungen sein wird, den künstlichen Kautschuk so herzustellen, daß er der Konkurrenz mit dem natürlichen aufzunehmen vermag, dürfte heute noch nicht beantwortet werden, daß es aber gelingen wird, ist zweifellos.

Digitized by Google

Patentlisten.

Anmeldungen — Deutschland

12d. D. 23716 Verrichtung zum ununterbrochenen diffusiven Auslaugen von Kolloidien und eingedickten Zelluloselösungen — Maurice Doeis in Mons. — 5. VIII. 10.

12l. P. 24009. Verfahren zur quantitativen Adsorption elektrischer Gase — Salpetersäure-Industrie Gesellschaft m. b. H. in Gelsenkirchen. — 17. XI. 10.

12n. K. 42062 Verfahren zur Darstellung von Acidylsulfinsäuren. — Kalle & Co. in Ludwigshafen a. Rh. — 4. XII. 10.

14b. M. 42869. Verfahren zum Einsetzen der aus Horn, Fetzen usw. bestehenden Druckmittel von Druckformen für Tiefdruck — Dr. Eduard Marteau in Freiburg i. Br. — 3. X. 10.

38a. V. 9888. Verfahren zur Herstellung von Quellungsprodukten — Dr. Vorhaus & Co. G. m. b. H. in Brühl bei Bonn. — 2. II. 11.

39a. D. 24774. Verfahren zur Herstellung von Spangen mit Befestigungsösen aus einem einzigen Stück aus Zelluloid oder ähnlichem Material — Ernst Dodler u. Gridi in Berlin. — 28. II. 11.

39b. L. 31438. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk, seinen Analogen und Homologen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 12. XII. 10.

Erteilungen

8k. 242 [illegible]. Verfahren zur Herstellung von Dauerwäschedrucken u. dgl. unter Verwendung von Nitrocellulose-Urhesigen. — A. Zimmer in Holloway (England). — 11. XI. 10.

12n. 242612. Verfahren zur Darstellung von Methylanisolen und seinen Homologen. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 3. VI. 10.

28b. 242699 Maschine zum Prägen von Leder und ähnlichen weichen Stoffen mit mechanisch angetriebenem unterm Druckstuhl. — Franke & Pfeiffer in Wedern, Mecklenburg. — 28. IX. 10.

28b. 242634 Maschine zum Schleifen oder Spalten von Leder und ähnlichen weichen Stoffen mit Ringmesser, Vorschubwalze und einem in senkrecht zur Vorschubrichtung liegender Ebene schwingenden Druckstück. — Fortuna Werke Albert Hirth in Cannstatt-Stuttgart. — 3. XII. 10.

42h. 242629 Einrichtung zur Bestimmung des Elastizitätsgrades von Kautschuk und ähnlichen Stoffen. — Louis Schopper in Leipzig. — 28. X. 10.

Gebrauchsmuster

80a. 488 607 Vorrichtung zum Füllen von Presserinnen für plastische Massen. — Paul Wurzlitz in Eilenburg. — 28. X. 11.

81b. 488 371 Lackmaschinen-Maschine mit durch Excenterbetätigung einstellbarem Lackbehälter. — Ed. Otto Müller in Leipzig-Lindenau. — 21. XI. 11.

Aufgebote. — Oesterreich.

22d. A. 1895/10 Milton Ltd. in London. — Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels für Gegenstände aller Art, dadurch gekennzeichnet, daß Wachs von hohem Schmelzpunkt (wie Bienenwachs) oder Zeresin mit einem Lösungsmittel (wie Terpentinöl) und einem Klebstoff (wie Leinöl oder Harz) vermischt werden, worauf Metallpulver (wie Bronzepulver) mit dieser Paste ein- oder aus- oder auch dann Auftragen auf die zu behandelnde Oberfläche vermischt wird. — 28. II. 10.

29b. A. 9869/10 Ernst Buch in Schaffhausen. — Verfahren zur Erzeugung eigenharter für die Herstellung von Kleiderstoffen geeigneter Fasern aus frischen Flachsfasern oder Abfall-Spinnfasern von Flachs, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohmaterial nach Aufbeizung und Reinigung in einem Schwefelsäurebad und das dem Türkischrotöl ähnliche Rohöl enthaltenden Fette verhältnismäßig kurze Zeit (etwa 1½ Stunden) gekocht, dann ausgewaschen und verhältnismäßig lange Zeit (etwa 24 Stunden) zugedeckt abgelagert wird. — 17. XII. 10 (31. VIII. 10).

29b. A. 9230/10 Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. — Verfahren zur Verwertung der Waschflüssigkeiten von der Fabrikation von Zellulosegebilden nach dem Kupferoxydammoniakverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man die kupferhaltigen Waschflüssigkeiten mit der beim Ablaufen der Kupferoxydammoniakzellulose-Lösungen entweichenden ammoniakhaltigen Luft behandelt. — 24. XI. 10 (16. VI. 10).

29d. A. 493/11 Dr. Alfred Wohl in Danzig. — Verfahren zur Darstellung wertvoller Lösungen von Acetylcellulose, gekennzeichnet durch die Verwendung von Aminoessigsäureäthylester oder Aminoessigsäuremethylester als alleinige Lösungsmittel oder gemeinsam mit anderen bekannten Lösungsmitteln. — 16. I. 11 (12. III. 10).

39a. A. 635/11. Hans Günthner in Augsburg. — Verfahren zur Herstellung von Hülsen aus Zelluloid und dgl., bei welchem die Einlagen mit Zwischenräumen zwischen zwei Platten oder Streifen des Umhüllungsmaterials gelegt und sodann die Platten unter Erwärmung zusammengepreßt werden, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Zusammenpressen die Zwischenräume zwischen den Einlagen mit Streifen aus dem Umhüllungsmaterial oder einem anderen geeigneten Stoffe ausgefüllt werden. — 19. I. 11.

39b. A. 7464/10. Dr. Alexander Eichwald in Hamburg 8. — Verfahren zur Herstellung elastischer kautschukähnlicher Massen aus Kasein, dadurch gekennzeichnet, daß auf das pulverförmige Kasein, welches einen Gesamtfeuchtigkeitsgehalt von etwa 2% bis 42% besitzt, in einer geschlossenen Knetmaschine ein hoher Druck ausgeübt und dasselbe in der Wärme verarbeitet wird, bis infolge des hohen Druckes ein zusammenhängende plastische bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur harte klassierte Masse entsteht, welche — gegebenenfalls unter Zusatz von Füllstoffen in der Knetmaschine — in Platten, Stäben usw. Formstücken gepreßt wird. — 19. IX. 10.

63b. A. 2561/09. Dr. Heinrich Traun & Söhne, vorm. Hamburger Gummi-Kamm Co. in Hamburg. — Verfahren zur Herstellung von Zahnbürsten, dadurch gekennzeichnet, daß vulkanisierter Hartgummi in Form von Tafeln, Bändern oder dgl., die auf der Innenseite mit einer Schicht aus einem erst in der Wärme klebrig werdenden falten Stoff, wie Guttapercha, Balata versehen sind, bis Weiß angelegt und dann die Innenschicht durch Wärmezufuhr durch die Gummiabbildung durchs mittels Platten, Walzen mit Dampf gefüllten Schläuche oder dgl. in klebrigen Zustand übergeführt wird. — 29. III. 09 (20. II. 09).

Belgien

237894 Verbesserte Herstellung von Nitrocellulose. — A. M. Hart in London. — 8. VIII. 11.

238304 Chemisch indifferente Stoffe zum Ueberstreichen und Imprägnieren von Metall, Holz, Leder, Gewebe etc. — C. F. Bindewald & Söder in Mannheim. — 21. VIII. 11.

238761 Herstellung glasähnlicher Massen mittels Schleuderns. — Chem. Fabrik Lichtenhof C. Weyll & Co. A.-G. in Mannheim. — 9. IX. 11.

238869 Verbesserte Herstellung von Fäden und Filmen aus Zellulose. — S. Courtauld & Co. in London und S. S. Nodder in Coventry (Engl.). — 16. IX. 11.

England.

1910.

1478 Vorrichtung zum Aerdrücken von Kautschuk und anderen Gummisorten aus Pflanzen, Rinden u. dgl. sowie zur Reinigung von rohem Kautschuk. — Pfeiffer.

13406. Darstellung von nitrierten Zellulosen. — Hurt.

27203 Herstellung von Kollodium oder einer Zelluloidmasse. — de Medrano.

1911.

20. Behandlung von Latex aus Kautschuk- und ähnlichen Pflanzen. — Clerdene.

1781 Darstellung von Formylzellulosen. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.

11720 Darstellung von Lösungen von Zellulose-Estern. — Dreyfus.

12477 Beschleunigte und Beschleunigerlosen von Kautschuk. — Wildman & Cotrill.

15645. Darstellung von kautschukähnlichen und ähnlichen Massen. — Dänisches Zelluloidgummi.

17124 Anhäufungen von Kautschuk. — W. Hinrichsen Nachf.

19832. Darstellung von Schutzüberzügen. — Farbwerke, vorm. Meister Lucius & Brüning.

22237 Darstellung von Zellulosedrillingen. — Akt.-Ges. für Anilinfabrikation.

23995 Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel für Zellulose-Ester. — Wedl.

24246 Darstellung von Schwefelsäureestern des Glycerins. — Lillingfield.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Hilbert Schulze in München. Verlag von J. F. Lehmann in München.
Druck von Lessner & Collmann, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Darmstadt), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brunnet (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Dimmer (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Hoffenberg-Dresden), Dr. Anton Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Oberingenieur M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Mannheim), Chefchemiker H. Jenigen (Pawlowsk-Petersburg), Professor Dr. A. Jungbluth (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Seidel (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.)

und unter Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

1. Februar 1912 | Diese Zeitschrift erscheint alle 14 Tage. Bezugspreis für Deutschland und Deutsch-Österreich M 16.— Ausland M 18.— Das Heft M 1.— Anzeigenpreis: 40 Pfg. für die vierspaltige Petitzeile. Zuschriften an die Redaktion wolle man richten an Dr. Zeschke, München, Wittelsbacherstr. 35. Bezugsquellen, Anzeigen an J. F. Lehmann's Verlag, München, Paul Heyse Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 3

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Zellulosexanthogenat (Viskose).

Von Francis J. G. Beltzer (Paris[1])
Ingenieur-Chemiker, Professor der industriellen Chemie

In nachfolgender Abhandlung soll besonders die Herstellung von Kunstseiden (künstlichen Fäden) sowie von kinematographischen Filmen berücksichtigt werden; denn die aus Viskose hergestellten plastischen Stoffe („Viscoloid", „Viscoid") haben bis jetzt nur vorübergehende Bedeutung und finden sich sehr wenig im Handel. Hauptsächlich haben die sogen. künstlichen Seiden aus Viskose auch ein großes Absatzgebiet erobert, da dieselben billiger herzustellen und als die nach dem Nitrocellulose- sowie nach dem Kupferoxydammoniakverfahren fabrizierten Kunstseiden. Für die letzteren benutzt man Baumwolle, also einen relativ kostspieligen Rohstoff als Ausgangsmaterial, während man bei der Herstellung der Viskose allgemein von Zellstoff ausgeht, den man nach dem Sulfitreinigungsverfahren aus zerkleinertem Holz der Nadelbäume (dem Holzschliff oder Holzstoff) gewinnt. Indem man dieses Ausgangsmaterial in Lösung bringt und zu Fäden versponnen, erhält man besonders wirtschaftlich.

Auf die Herstellung der Kunstseiden nach anderen Verfahren soll hier nicht näher eingegangen werden; allgemein sei nur folgendes bemerkt: Lösungen von Zellulose, Eiweißstoffen, Casein etc. können zur Herstellung von Kunstfäden für Textilzwecke dienen, wenn diese Lösungen beim Austritt aus Spinndüsen durch welche man sie preßt, zum Koagulieren gebracht werden können; ein Ausfällbad bestehend aus Säure, Alkali, Formaldehyd oder einer andern Lösung, welche den Faden beim Austritt aus dem mit einer kapillaren Öffnung versehenen Mundstück zum Erstarren bringt, ist ein wesentlicher Bestandteil aller Verfahren. Die Kunstfäden finden sowohl für sich allein als auch zusammen mit gewöhnlicher oder mercerisierter Baumwolle, Leinen, Remiefaser, Wolle, natürlicher Seide etc. weitgehende Verwendung in der Textilindustrie besonders in der Posamenten- und Besatzartikelbranche zur Herstellung von Litzen, Spitzen und Borten für Damenkonfektion, in der maschinellen Wäsche usw. Diese Anwendung von künstlichen Zellulosefäden wird sicher noch zunehmen, wenn die Methoden der industriellen Herstellung ein billigeres Arbeiten ermöglichen und dürfte das Verfahren, die aus Viskose regenerierte Zellulose zu Kunstfäden zu verwenden, einen wesentlichen Fortschritt bedeuten.

Wir wollen die Industrie der Kunstseide nach dem Viskose-Verfahren in folgender Reihenfolge betrachten:

1. Reinigung des Ausgangsmaterials Zellstoff zur Erzeugung guter Lösungen von Zellulosexanthogenat;
2. Herstellung der Alkalizellulose;
3. Herstellung von Zellulosexanthogenatlösungen in der Weise, daß feinere Fäden daraus gesponnen werden können;
4. Verspinnen und Koagulieren der Fäden;
5. Nachbehandlung.

Am Schlusse jedes Abschnittes soll die voraussichtliche Weiterentwicklung dieser Industrie berücksichtigt werden, die in ihrem Endpunkt in das Textilfach gehört, aber doch mit der chemischen Industrie eng verknüpft ist.

I. Reinigung des Ausgangsmaterials Zellstoff

Man verwendet gewöhnlich Holzzellstoff, wie derselbe auch in der Papierfabrikation angewandt wird; dieses Material kommt in lufttrockenem Zustand (mit 10 bis 12% hygroskopischem Wasser) in die Fabrik, beim Ankauf ist dieser Wassergehalt durch Konditionieren zu bestimmen;[1]) dann folgt im Laboratorium die Bestimmung der Aschengehalte der gummi- und harzartigen Beimengungen sowie die Ermittlung des Gehaltes an reiner Zellulose und die nähere Charakterisierung der letzteren durch die Kupferzahl. Ueber die chemische Analyse ist folgendes bemerkt:

a) Feuchtigkeit. Man trocknet ein Muster des zu analysierenden Lots bei 100—105° im Toluol-Xylol-

[1]) Deutsch von O. Escales.

[1]) Vergl. Beltzer und J. Parisot „Les matières cellulosiques", pag. 336—341.

Trocknenschrank bis zum konstanten Gewicht. Die Differenz der Wägungen vor und nach dem Trocknen ergibt den Prozentgehalt an Wasser bezw. hygroskopischer Feuchtigkeit. Im Mittel findet man 10%.

b) **Aschengehalt** durch Veraschen einer gewogenen Menge trockenen Zellstoffs in einem Platintiegel bestimmt; gewöhnlich 0,1 bis 0,05%.

c) **Holzgummi und Harze.** Man behandelt 15 g trockenen Zellstoff mit einer 5—6%igen Lösung von Kali- oder Natronlauge, läßt 24 Stunden sitzen und filtriert durch eine Filterplatte. Das Filtrat wird mit einer 20%igen Salzsäurelösung bei Gegenwart von Phenolphtalein genau neutralisiert, worauf man 200 ccm 96%igen Alkohol hinzufügt und weitere 24 Stunden stehen läßt. Die ausgeschiedenen gummiartigen Stoffe werden durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Man findet gewöhnlich 5—6% Gummistoffe.

d) **Zellulose.** Der bei der vorigen Bestimmung beim Filtrieren der alkalischen Lösung auf der Filterplatte verbleibende Rückstand wird sorgfältig gesammelt, gewaschen und mit einer Lösung von Kalilauge eine zum Kochen erhitzt, dann wird filtriert, ausgewaschen und zur Bleichung bei 30° mit unterchlorigsaurem Natron behandelt; hierauf wird gewaschen, mit verdünnter Säure behandelt, gründlich ausgewaschen und zentrifugiert, dann bei 100—105° C getrocknet und gewogen.

e) **Kupferzahl.** Um die Güte der Zellulose zu ermitteln, bestimmt man ihre reduzierende Wirkung, die auf etwa vorhandener Hydro- oder Oxyzellulose beruht. Zu diesem Zwecke behandelt man 5 g Zellstoff mit 100 ccm Fehlingscher Lösung unter Zusatz von 200 ccm Wasser, das Ganze bringt man in einem Soxhlet-Apparat unter Umschütteln zum Kochen. Es bildet sich Kupferoxydul, das sich auf der Zellulose niederschlägt; man filtriert, wäscht gründlich aus und löst dann das Kupferoxydul in einer Salpeter-Schwefelsäure-Lösung (20 ccm NO_3H, 100 ccm H_2SO_4 (10%ig) und 480 ccm H_2O). Aus dieser Lösung fällt man das Kupfer metallisch aus durch Elektrolyse im Platintiegel mit Hilfe einer schnell rotierenden Rührscheibe. Guter Zellstoff soll nicht mehr als 2—2,5 g Kupfer aus 100 g Zellulose ergeben; ist die Kupferzahl größer als 4, so kann der Zellstoff nicht zur Herstellung von Viskose verwendet werden, denn die darin enthaltene Hydrozellulose würde die Bildung von wenig widerstandsfähigen Fäden verursachen.

Mikroskopische Untersuchung. Außer der chemischen Analyse ist eine weitere Untersuchung der anzuwendenden Zellstoffe angezeigt, da die gute Beschaffenheit des Rohstoffs eine große Rolle spielt für Herstellung einer gut versponnenen Viskose. In dem Buche „Les matières cellulosiques" haben wir den Normaltyp Zellulose beschrieben, wie derselbe in den geeigneten Fasern reiner Leinen- Baumwolle gegeben ist, damit wollen wir chemisch gereinigten Holzstoff vergleichen und zwar mit Hilfe der verschiedenen Färbungen, welche bei Anwendung nachstehend genannter Reagentien entstehen.

Fig. 1.

Elektronenmikroskopische Aufnahme von Holzstoff nach dem Chlorierverfahren hergestellt, gebleicht und zerkleinert. Die zu Fäden aufgelösten wie bei Baumwolle haben eine gleichmäßige Durchmesser, eine Länge von 30 Mikron und schließen auf deutliche Aufbauschichten.

a) **Jod gelöst in Jodkalium.** Gereinigte und gebleichte Leinenen-Baumwolle gibt eine helle Beige-Färbung; dieselbe Farbe soll bei einem zur Herstellung einer guten Viskose geeigneten Zellstoff entstehen.

b) **Methylenblau BB** in wässriger Lösung soll in beiden Fällen eine möglichst regelmäßige blaß-blaue Färbung erzeugen.

c) **Lösung von Rutheniumrot** erzeugt auf reiner weißer Baumwolle eine ganz schwache kaum wahrnehmbare Färbung, was für eine reine Normalzellulose charakteristisch ist. Guter Zellstoff soll ebenfalls eine möglichst gleichmäßige Färbung geben, die im ganzen blaßrosa ist, nicht gefärbte Fasern bestehen aus reiner Normalzellulose [1]).

Da der im Handel vorkommende Zellstoff hauptsächlich für die Papierfabrikation bestimmt ist, so enthält derselbe sehr häufig **Pektinstoffe** und **Lignozellulosen**, die durch Rutheniumrot deshalb gefärbt werden. In der Industrie der Viskose-Kunstseide müssen diese Verunreinigungen entfernt werden, wenn man gut spinnbare Lösungen und brauchbare Kunstfäden erhalten will.

Reinigung des Zellstoffs. Sowohl in der Baumwolle wie im Zellstoff und den anderen natürlichen bzw. im Handel vorkommenden Zellulosearten sind außer der Normalzellulose noch enthalten: **Hemizellulosen, Hydrozellulosen, Oxyzellulosen** (entweder von Natur aus oder infolge unrichtiger Chlorbehandlung); ferner findet man dort, wie oben bei der Analyse angegeben, **Fette, Holzgummi, Harze, holzartige und Pektinstoffe** etc. — Nach den Erfahrungen des Autors gibt der sehr weiter gereinigte Handelszellstoff keine verspinnbaren Zellulosexanthogenatlösungen oder die reißenden Fäden sind wenig elastisch und widerstandsfähig, undurchsichtig und brüchig. Um einen möglichst festen und elastischen Faden zu erhalten, ist es unbedingt nötig, obige Beimengungen zu entfernen und Lösungen herzustellen, die reine Normalzellulose enthalten. Uns interessiert hier besonders die Reinigung des im Handel vorkommenden **Holzzellstoffs**.

Nachdem man durch die Analyse die Verunreinigungen festgestellt hat, bringt man den zerkleinerten Zellstoff in einer Holzkufe (gewöhnlich eine pitch pine Kufe) mit doppeltem Boden, worin sich eine bleierne Dampfschlange befindet, zusammen mit einer schwach saueren Lösung von Fluorwasserstoffsäure (½ bis 1° Bé), die mit weichem Kondenswasser hergestellt ist; auf 1000 Liter Wasser verwendet man 20 Liter Flußsäure bzw. 50 Liter Handelsflußsäure. Nach Benetzen der Zellstoffe mit der Säure erhitzt man mit der Dampfschlange auf etwa 80° oder mehr, mittels einer Zentrifugalpumpe eine Bleiröhre läßt man die Flüssigkeit, die sich unterhalb des durchlochten doppelten Bodens ansammelt, wieder auf die Oberfläche des zu behandelnden Zellstoffs heben [2]). Durch die Superreinigung werden die anorganischen Beimengungen (wie Kieselsäure, Kalk, Tonerde, Spuren von Eisen etc.) teilweise gelöst und können dann in den folgenden Waschungen entfernt werden; ebenso werden die organischen Beimengungen (Hydrozellulosen, Hemizellulosen, Oxyzellulosen, Gummi, Harze, Fette, Pektinstoffe, Pflanzenschleime, Lignozellulosen) so verändert, daß sie bei der darauf folgenden Behandlung mit Alkali leicht in Lösung gehen. Nachdem man zwei bis drei Stunden mit der verdünnten Flußsäure behandelt hat, läßt man die Flüssigkeit durch den Boden ablaufen; der Zellstoff bleibt auf dem Boden.

[1]) Vgl. Meunier: Sur l'étiquetage. Octobre 1911, referiert in „Kunststoffe" 1911, pag. 433.

[2]) Vgl. Le Grende: Industrie Tinctoriale. Bleichen der Baumwolle. S. 4, Fig. 5.

Digitized by Google

durchlöchterten Boden und wird mit viel Wasser gründlich ausgewaschen, bis die Waschwässer keine saure Reaktion mehr zeigen. Nach dem Auswaschen und Abtropfenlassen behandelt man mit Alkali und zwar verwendet man eine kochende Lösung von Natronlauge von 1 bis 2° Bé; auch für die Lauge nimmt man weiches Wasser (Kondenswasser), möglichst klar und frei von Kalk. Die kochende Lauge läßt man mittels der Zentrifugalpumpe 3–4 Stunden zirkulieren, dann entleert man die Kufe, spült mit welchem, lauwarmem Wasser tüchtig aus und läßt abtropfen. Zum Schluß schleudert man den gereinigten Zellstoff in der Zentrifuge aus. — Je nach dem zu behandelnden Material kann man das Reinigungsverfahren etwas ändern und dasselbe entweder vereinfachen oder mehr ausdehnen; das ausscheidende Material kontrolliert man durch Analyse.

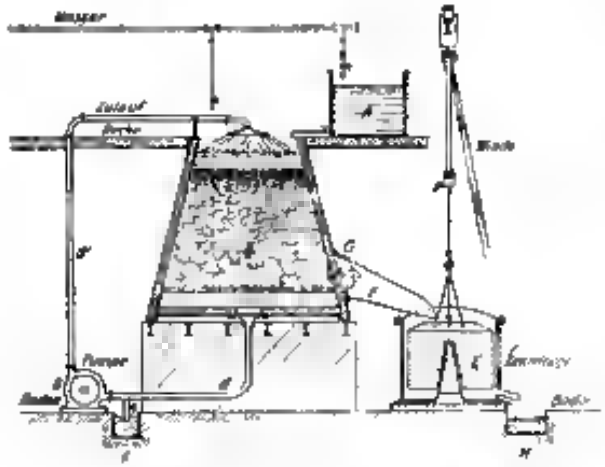


Fig. 1. Einrichtung für Reinigung des Holz-Zellstoffes.

A. Behälter für die Natronlauge; rückwärts davon befindet sich der Säurebehälter. Die Kufen sind aus Pitch-Pineholz gefertigt.
B. Behälter aus Pitch-Pineholz für die Behandlung des Zellstoffes.
C. ist der durchlochte doppelte Boden, der mit einem weitmaschigen Baumwollgewebe bedeckt werden kann, damit kein Zellstoff durchfällt.
D. Zentrifugalpumpe zur Zirkulation der Waschwässer. d = Ansaugrohr, d = Ablaufrohr.
E. Zentrifuge mit unterbrochenem Einsatz, der direkt den behandelten Zellstoff durch Ablaufrinnen F erhält, die an den Kufen nahe der Abschlußwand G angebracht ist.
H. und K. Rinnsteine zum Abfluß des Wassers.
P. Winde und Transporteur zur Überführung des ausgeschleuderten Zellstoffes aus dem Apparatem zwecks Herstellung von Alkalizellulose.

Es sei noch bemerkt, daß der zur Verwendung gelangende Zellstoff bereits durch Bisulfit gebleicht ist, es ist daher unnötig, nach der oben beschriebenen Reinigung noch mit Chlor oder Bisulfit zu behandeln. Letzteres wäre notwendig, wenn man von rohem Zellstoff ausginge; in letzterem Falle hätte man im Holländer mit Natriumhypochlorit leicht zu chlorieren.

2. Herstellung der Alkali-Zellulose.

Der gereinigte und gründlich ausgeschleuderte Zellstoff enthält ungefähr eine seinem Gewicht entsprechende Menge Wasser, doch ist eine genauere Bestimmung des letzteren nötig, ehe man zur Herstellung der Alkali-Zellulose schreitet. Würden bei einer analytischen Bestimmung in 100 g lufttrocknem Zellstoff 50 g Wasser gefunden werden, so betrüge der Gehalt an trocknem Zellstoff also noch 50 g. Zur Herstellung von Alkalizellulose — bei Benützung trockner Zellulose als Rohmaterial — benötigt man auf 100 g Zellulose 200 g Natronlauge von 20° Bé (wobei 300 g Alkali-Zellulose entstehen werden) und 200 g Wasser, zur Hälfte ins Wasser bestimmt, den Zellstoffe zuführt man — bei Anwendung einer Natronlauge von 40° Bé — 100 ccm. Im Fabrikbetrieb verklemmt man unter Kollergängen mit Sandsteinläufern, die mit Abstreichmessern versehen sind, 100 kg gereinigten, 50 % Wasser enthaltenden Zellstoff, wobei man allmählich in dünnem Strahl ungefähr 50 L der Natronlauge von 40° Bé hinzufügt, bis die zermahlene Masse vollkommen gleichmäßig imprägniert ist. Man entnimmt von Zeit zu Zeit Proben und untersucht, ob eine gleichmäßige Alkalizellulose vorliegt; unter dem Mikroskop findet man dabei — bei Anwendung einer Lösung von Jod in Jodkalium — die charakteristische Reaktion der Zellulosehydrate*).

Dieser Mercerisierungsprozeß des Zellstoffes ist von der allergrößten Bedeutung, wenn man später eine gleichmäßige und gut verspinnbare Viskose erhalten will; man darf keinen zu großen Ueberschuß von Natronlauge anwenden, andererseits ist es notwendig, daß die Mercerisierung auch auf die innersten Teile der Zellstoffteilchen erstreckt. Es ist ein gründliches und längeres Zeit fortgesetztes Vermahlen nötig, wobei die sich etwa bildenden Klumpen durch Abstreichmessen entfernt werden müssen. — Sollte man einen Ueberschuß von Natronlauge anwenden müssen, um eine gleichmäßige Imprägnierung zu erzielen, so müßte man vorher der Alkalizellulose im Pressen den Ueberschuß wieder entziehen, um das richtige, oben angegebene Verhältnis zwischen Zellulose und Natronlauge zu erhalten. Statt dieses Auspressens ist es wirtschaftlicher, einfach zu vermahlen und zerstoßen, wobei man mit dem richtigen Quantum Natronlauge auskommt. Die so gleichmäßig vermahlene Alkalizellulose ist ein teigiges, ziemlich trockenes, weißes Magma. — Bei diesen Operationen muß man besonders die Gegenwart von Eisen vermeiden, da hiedurch Rostflecken und sonstige Nachteile für Herstellung einer guten Viskose entstehen können. Die zur Anwendung ge-

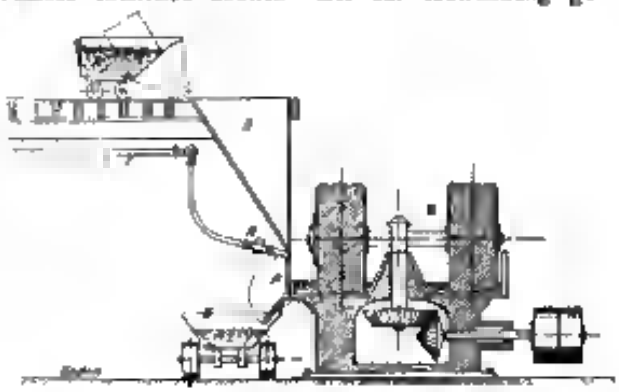


Fig. 2. Kollergänge mit Sandsteinläufern zur Herstellung der Alkalizellulose.

A. Waggon mit Abwägevorrichtung, wenn die gereinigte und ausgeschleuderte Zellulose eingeführt wird; der Einsatz des Zentrifugen-Fig. 2) wird durch die damit verbundene Winde gehoben, nehmen den Waggon unterm, auf einer Brückenwage zum Einbodenl wägt man eine 5 kg Zellstoff (mit 50 % Feuchtigkeit) ab.
B. Ablaufrichter, um den Wageninhalt in die Kollergänge zu befördern.
C. Kollergang mit Steinläufern und Reibplatte aus Nickel, man kann in denselben zwei Ladungen zu je 50 kg feuchten Zellstoffs, also 100 kg Zellstoff mit 50 % Feuchtigkeit, zu 50 kg trockenen Zellstoff bringen.
T. Zuleitungsrohr für die Natronlauge; eine läßt in dünnem Strahl unter die Lauge und auf den Zellstoff 50 kg oder 50 Liter Natronlauge von 40° Bé zutreten.
R. Verteilungsbehälter für die Natronlauge. Nachdem der feuchte Zellstoff eingebracht ist, bringt man die Läufer in Gang, dann läßt man die Lauge allmählich zufließen unter steter Bearbeitung des Zellstoffes; letzteres dauert ½ bis 1 Stunde, bis die Alkalizellulose gleichmäßig ist.
P. Entleerungsöffnung; am Schluß der Operation wird die mit Schurzwerk befestigte Tür aufgemacht und die Alkalizellulose läßt in den Transportwagen K, welche sie in den Arbeitsraum zur Herstellung der Viskose bringen.

*) vgl. F. Bullnar: Moniteur scientifique, 1913, pag. 638.

langenden Kollergänge mit Stahlläufern sind dann in der Schokoladefabrikation verwendeten ähnlich, sie können so eingestellt werden, daß man einen bestimmten mehr oder weniger starken Druck erzielt, wie solcher für eine gute Imprägnierung gewünscht wird. Man kann auch Knetmaschinen anwenden, die innen mit Nickel ausgestattet sind um das Eisen zu vermeiden; dabei muß man aber mit einem Ueberschuß von Natronlauge arbeiten und dann hydraulische Pressen anwenden um den Ueberschuß zu entfernen. Nach Angabe des Autors sind die Kollergänge bequemer in der Anwendung und geben auch eine gleichmäßigere Alkalizellulose.

3. Herstellung der eigentlichen Zelluloseanthoganat-Lösungen,

welche später zu Kunstfäden versponnen werden.

Ehe wir auf den praktischen Teil der Fabrikation eingehen, soll zunächst ein kurzer Ueberblick über die Gruppe der Xanthogensäure-Verbindungen und ihre Reaktionen gegeben werden. Als Xanthogensäure bezeichnet man die saure Aether der Sulfothiokohlensäure $CS<^{SH}_{OH}$ mit an Sauerstoff gebundenem Alkylrest, z. B. die Verbindung

$CS<^{SH}_{OC_2H_5}$ Aethyl Sulfothiokohlensäure, Aethylxanthogansäure

von dieser Säure kann man Salze und Aether herstellen, z. B.

$CS<^{SNa}_{OC_2H_5}$ aethylxanthogensaures Natron

$CS<^{SCH_3}_{OC_2H_5}$ aethylxanthogensaures Methyl

$CS<^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$ aethylxanthogensaures Aethyl

$CS<^{S\,CO\,CH_3}_{OC_2H_5}$ aethylxanthogensaures Acetyl

In die Gruppe der Xanthogensäuren gehören auch saure Aether der Sulfothiokohlensäure mit anderen Alkylresten so mit Methyl, Propyl-, Glyzeryl etc. etc., z. B.

$CS<^{SK}_{OCH_3}$ methylxanthogensaures Kalium

$CS<^{SNa}_{OC_3H_7}$ propylxanthogensaures Natrium

$CS<^{SC_2H_5}_{OCH_3}$ methylxanthogensaures Aethyl

$CS<^{SNa}_{O\,C_3H_5(OH)_2}$ glyceryixanthogensaures Natrium

Die meisten xanthogensauren Salze sind löslich in Wasser; wenn man die wässerige Lösung von aethylxanthogensaurem Natrium über 50° erhitzt, so tritt folgende Zersetzung ein

$$2\,CS<^{SNa}_{OC_2H_5} + 2\,H_2O =$$
$$Na_2CS_3 + 2\,C_2H_5OH + H_2S + CO_2$$

Das glyzerylxanthogensaure Natrium ist ebenfalls löslich in Wasser, aber bemerkbar unlöslich in Schwefelkohlenstoff, seine Lösungen in verdünnten Alkalien halten sich einige Tage, werden aber durch Mineralsäuren, auch schon durch Essigsäure sofort zersetzt; ebenso arbeiten Metallsalze Fällung der wässerigen Lösungen.

Wenn man nun von diesen Tatsachen ausgeht und die Zellulose als eine alkoholartige Verbindung betrachtet, so gelangt man zu

$CS<^{SNa}_{OC_6H_9O_4}$ Zelluloseyl xanthogensaures Natrium oder Natriumzelluloseanthogenat

das Radikal $(C_6H_9O_4)$ — ist dabei in ähnlicher Weise als Zelluloseyl bezeichnet wie das Radikal des Glyzerins als Glycerylyl $(C_3H_5O_3)$ —.

Als Viskose bezeichnet man die alkalische Lösung von zelluloseyl xanthogensaurem Natrium wenn diese Lösung aus kapillaren Mundstücken versponnen und beim Austritt aus der Oeffnung durch Mineralsäuren zersetzt wird, so entsteht festes Zellulosehydrat in Form der gewünschten Kunstfäden.

Croß und Bevan haben tatsächlich zelluloseanthoganaurem Natrium erhalten als eine in verdünntem Alkalium löslichen, mehrere Tage beständige Verbindung; durch Mineralsäuren wird dieselbe jedoch, genau wie das glyzerylxanthoganaure Natrium, sofort zersetzt. —

Die Salze und Aether der Zellulosexanthogensäure sind in analoger Weise wie bei der Aetylxanthogensäure etc. sehr mannigfaltiger Art; auch Mischungen können hergestellt werden, z. B. von zelluloseyl saurem Alkali und glyzerylxanthogensaurem Natrium, die beide in verdünntem Alkali löslich sind und beide durch Säuren zersetzt werden. Bei der Zersetzung der Xanthate durch Mineralsäuren wird gewöhnlich der betr. Alkohol regeneriert, so erhält man aus Zelluloseyl Xanthogensäure bei Einwirkung von Säuren Zellulosehydrat und daneben die Xanthogengruppe bezw. ihre Zerfallsprodukte. Auf dieser Reaktion beruht die Herstellung von Kunstfäden nach dem Viskose-Verfahren.

Reaktionsvorgang. Um ein xanthogensaures Salz zu erhalten läßt man im allgemeinen Schwefelkohlenstoff auf ein Alkali Alkoholat einwirken, z. B.

$$CS_2 + C_2H_5ONa = CS<^{SNa}_{OC_2H_5}$$

Bei der Herstellung des Natriumsalzes der Zelluloseyl Xanthogensäure verwendet man gewöhnlich einen Ueberschuß von Natronlauge, da das Salz — wie auch die anderen Xanthate — in alkalischen Flüssigkeiten leichter löslich sind; tatsächlich verwendet man doppelt so viel Natronlauge als zur Bildung der Verbindung

$CS<^{SNa}_{O(C_6H_9O_4)}$ nötig ist, das zweite Molekül Natron

lange scheint sich an den Zellulose Rest anzulagern und die — noch leichter lösliche — Verbindung

$$CS<^{SNa}_{O(C_6H_9O_4)\,NaOH}$$ zu bilden

Herstellung der Viskose. In der Praxis verwendet man auf ein Molekül Zellulose zwei Molekule Natronlauge, ein Molekül Schwefelkohlenstoff und 30 bis 40 Moleküle Wasser.

$C_6H_{10}O_5$ Mol. Gew. 165 (trockne Zellulose)
$2\,NaOH$ Mol. Gew. 80 (reines, festes Aetznatron)
CS_2 Mol. Gew. 76 (reiner Schwefelkohlenstoff)
30, resp. 40 H_2O Mol. Gew. 540 bezw. 720.

Da man bei dem Handelsprodukten mit Verunreinigungen rechnen muß, so verfährt man zur Darstellung von Viskose im Laboratorium zu Versuchszwecken in folgender Weise. Man knetet 100 g reine und trockne Normalzellulose mit Natronlauge von 26° Bé (d = 1.22) bei gewöhnlicher Temperatur (t = 15 bis 20° C) tüchtig durch, um eine gründliche Imprägnierung und eine homogene Alkalizellulose zu erhalten. Nach dem Auspressen hat man 300 g Alkalizellulose die also 48,5 bis 50 g festes Aetznatron auf 100 g trockene Zellulose enthält. Die Alkalizellulose wird zerkleinert und in einer geschlossenen Knetmaschine (innere Ausstattung aus Nickel) tüchtig verarbeitet, man fügt nun allmählich 46 bis 50 g Schwefelkohlenstoff hinzu und setzt die Verarbeitung 4 bis 5 Stunden fort, wobei man auf luftdichten Verschluß der Apparatur zu achten hat, um eine Verflüchtigung und somit Verlust an Schwefelkohlenstoff zu verhindern. Die Alkalizellulose ist anfangs weiß, wird dann gelb und gegen Ende der Operation ziem-

Digitized by Google

lich dunkel orangegelb. Die Temperatur soll 25° C nicht überschreiten, man bei hierauf sorgfältig zu achten, notigenfalls Kühlwasser zwischen den Doppelwandungen des Apparates zirkulieren zu lassen oder den Zufluß des Schwefelkohlenstoffs zu verlangsamen. Die Bildung des Zellulosexanthogenats ist in verhältnismäßig kurzer Zeit beendet. — Bei der industriellen Herstellung verarbeitet man je Charge 300 kg Alkalizellulose (entsprechend 100 kg trockener Zellulose).

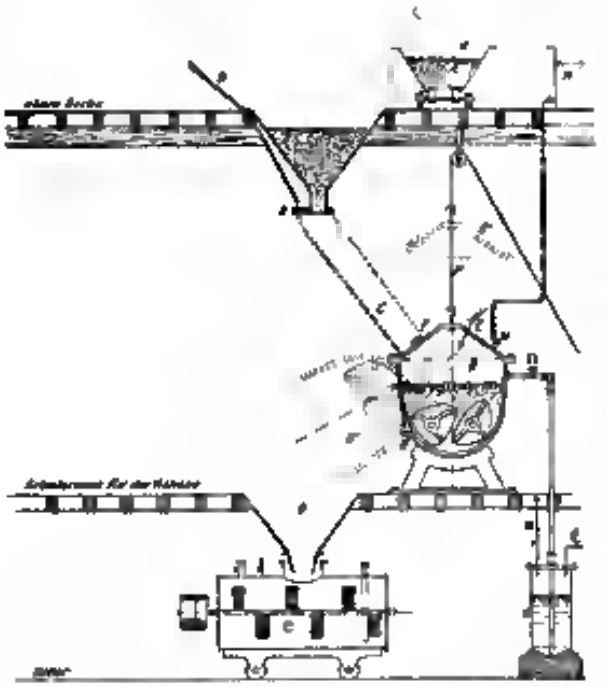


Fig. 6. Einrichtung zur Herstellung der Roh-Viskose

K. Transportwagen mit Wiegevorrichtung zum Herbringen der Alkalizellulose; dieser Wagen werden beim Verlassen des Arbeitsraumes für die Alkalizellulose gewogen und dann nach dem Raum gebracht, in welchem die Roh-Viskose hergestellt wird; ein Aufzug befördert die Alkalizellulose in den Raum über den Decken. Man wägt den Inhalt in das Abteilmaß T, bis die Füllung von 350 kg erreicht ist. Mittels des Hebels E, welcher die Abteilklappe A bewegt, läßt man die 650 kg Alkalizellulose durch die Rinne C in die Knetmaschine D fallen.

D. Knetmaschine (innen mit Nickel ausgestattet); die Maschine ist drehbar um eine Achse d, um den Inhalt auszuschütten (auszuschütten).

F. Windmühle Welle, an den Autoklaven-Deckel E der Knetmaschine zu drehen. Nach Einbringung der Zellulose wird Deckel E, der durch Zapfen wasserdicht mit der Maschine verbunden ist, hermetisch verschlossen; man setzt die Rührflügel in Bewegung und läßt diese einige Zeit gehen, bis die Masse gut zerkleinert ist. Mittels einer Schaufel verfolgt man durch Fenster F den Fortgang der Operation. Nach entsprechender Zerkleinerung der Masse läßt man (durch Hahn R) allmählich die abgemessene Menge Schwefelkohlenstoff hinzu.

G. Meßapparat, enthaltend die für eine Operation nötige Menge von 60 kg Schwefelkohlenstoff. Der durch Zuleitungsrohr g zu seinem Behälter in den Meßapparat fließt. Es ist das Rohr mit unter Druck stehende Kohlensäure, welche den Schwefelkohlenstoff in die Knetmaschine D drückt. Der Knetprozeß dauert etwa 3½ Stunden, bis die Masse ein dunkelorangegelbes Aussehen angenommen hat. Gegen Ende der Operation läßt man etwa 350 Kilo 15%ige Natronlauge hinzu und setzt dann den Knetprozeß bis zur entsprechenden Verdünnung fort.

M. Meßgefäß für die Natronlauge.

N. Leitungsrohr für die Überführung der Natronlauge in die Knetmaschine.

Q. Reifungsbottich mit ungefähr 3000 Liter Inhalt; dahinein bringt man durch Einfülltrichter O, den Inhalt der Knetmaschine nämlich 60 Kilo Reifkuchen und läßt etwa 1300 Liter Wasser hinzu; man erhält dann 2000 kg Viskose mit einem Gehalt von etwa 6% Zellulose.

— Hat man die Bildung des Zellulosexanthogenats beendet, so bringt man den Inhalt der Knetmaschine in Apparate, die mit mechanischen Rührern versehen sind. Man läßt allmählich eine geringprozentige Natronlauge zu, um die Masse zu verdünnen, so daß der Zellulosegehalt (auf trockenen Zellulose berechnet) etwa 7% beträgt; die Menge und Konzentration der zugeführten Natronlauge muß derart sein, daß das Endprodukt ungefähr 8% NaOH enthält. Die zum Verspinnen bestimmte Viskose enthält also 7% Zellulose und 8% Aetznatron; der zu leichtem Lösung des Xanthogenats praktisch vorteilhafte Ueberschuß an Alkali darf man nicht zu groß nehmen, da sonst einmal hydrolytische Reaktionen mitstehen, welche die Festigkeit der Fäden beeinträchtigen, auch lösen bekanntlich fixe Alkalien allmählich Schwefelkohlenstoff auf unter Bildung eines braunen, aus Karbonaten und Sulfokarbonaten bestehenden Flüssigkeit. Bei einem allzugroßen Ueberschuß von Natronlauge würde die Flüssigkeit viel Zersetzungsprodukte des Xanthogenates enthalten (Sulfide, Polysulfide), die beim Verspinnen in saueren Bädern sich unter Bildung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzen und schädliche jedenfalls belästigende Wirkung ausüben würden.

Wie oben erwähnt, soll das zellulosexanthogenatsaure Natrium 7% Zellulose (auf Trockengehalt berechnet) und 8% Aetznatron enthalten; eine Analyse, sowie Titration ermöglichen diesbezügliche Kontrolle [1].

[1] vgl. „Lehrbuch der technischen Chemie" von F. Ullmann und J. Formanek, pag. 88 bis 100. (Fortsetzung folgt.)

Die Harze.

Bearbeitet nach der Patentliteratur von Dr. Max Schmitt in Halensee.

Die Harze sind teils flüssige (flüssige Harze oder Balsame und Schleimsäureester einschließlich der Extraktivstoffe) teils feste Produkte (feste Harze und feste Harze), die selten kristallinische Gestalt annehmen, sowohl sie fest sind, sind sie amorph, spröde und leicht pulverisierbar; ihr spezifisches Gewicht liegt zwischen 0,93 bis 1,3. Mäßige Wärme bringt sie zum Schmelzen, höhere Hitzegrade zersetzen sie unter Bildung von Kohlensäure, brennbaren Gasen, ätherischen Ölen usw. und einem pechartigen Rückstand, event. auch Kohle. Beim Erhitzen an der Luft verbrennen sie mit heller, später mit rußender Flamme. Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, flüchtige Öle lösen die Harze leicht, mit Alkalien bilden sie wie die Fette Verbindungen, die wasserlöslich sind, unlöslich hingegen sind die gleichartigen Salze der Erdalkalien und Metalloxyde, die sich in Alkohol, Terpentinöl, Mineralöl und Benzin lösen.

Die flüssigen Harze oder Balsame finden sich in allen Pflanzen, aus deren Stämmen und Zweigen sie durch Verletzung der Oberfläche gewonnen werden, durch Stehen an der Luft erhärten sie. Die flüssigen Harze finden vielfach in der Medizin Anwendung. Zu den Balsamen gehören der Terpentin und die Balsame. Feste Harze sind das Acaroidharz, Caseinharz, Benzoeharz, Drachenblutharz, Kopal, Elemiharz,

Digitized by Google

Guajakharz, Fichtenharz, Storaxharz. Die genannten Harze dienen zur Lack- und Firnisbereitung und zur Herstellung von Siegellack.

Die Schleimharze und Extraktivharze entstehen durch Erhärten verschiedener milchiger Pflanzensäfte bezw. durch Extraktion vegetabilischer Substanzen mit Wasser, Alkohol u. dgl. Zu ersteren gehören: der Ammoniakharz, Euphorbiumharz, Gummigutti, Kautschuk, Guttapercha, Myrrhenharz usw., zu letzteren gehören: Aloë, Catechu, Lauriu usw.

Aus der Gruppe der fossilen Harze seien als wichtigere Repräsentanten genannt: der Asphalt, das Erdharz, Bernstein, Geokerit (Erdwachs) usw.

Außerdem existieren eine Reihe von Kunstharzen, die als Ersatzmittel für die vorstehend aufgeführten Harzprodukte Verwendung finden.

Über die Herstellung dieser wie auch über die Gewinnung, Reinigung und Verarbeitung der natürlichen Harze soll im folgenden an Hand der deutschen und ausländischen Patentliteratur ein Überblick gegeben werden.

Um die Herstellung eines harzähnlichen Körpers aus der Abfallrückstände der Petroleumraffination handelt es sich bei D. R.-P. Nr. 3577 Kl. 22 (Walter F. Janney in Boston). Danach wird die Abfallsäure mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, wodurch Schichtenbildung eintritt, die oben aus einem unlöslichen dicken Öl bestehende Schicht wird abgetrennt, wiederholt mit kochendem Wasser, zuletzt unter Sodazusatz gewaschen und zur Entfernung anhaftender Naphthateile über freiem Feuer bis auf 160° C erhitzt (destilliert). Danach wird durch hindurchgeleitete Luft das Öl bei 150—200° C ca. 48 Stunden lang oxydiert. Nach dem Erhalten erstarrt die Masse zu einem trefbraunen, harzähnlichen Körper.

An Stelle dessen kann man die Abfallsäure auch mehrere Tage lang auf 100—150° C erwärmen, bis eine Probe beim Eingießen in Wasser untersinkt. Darauf wird die Masse in Wasser gegossen und mit viel Wasser gewaschen, wodurch sich die Harzmasse auf dem Boden des Waschgefäßes abscheidet, um dann, wie vorher angegeben, oxydiert zu werden. Die Masse dient zur Firnis- und Lackbereitung.

Um aus Birkenrinde einen Juchtenharz zu gewinnen, schlägt Dr. C. Heintzel in Lüneburg vor (vgl. D. R. P. Nr. 17191 Kl. 22) zerkleinerte trockene Birkenrinde mit 80proz. Alkohol auszuziehen, den Alkohol abzudestillieren bis zur Trockne. Der Harzrückstand wird gepulvert und mit Ätzkalk gemischt destilliert, wobei ein bernsteingelbes bald verharzendes Öl von stark aromatischem Juchtengeruch übergeht.

Conrad Zimmer in Frankfurt a. M. schlägt in D. R.-P. Nr. 30000 Kl. 22 vor, den Harzen dadurch einen höheren Erweichungspunkt zu geben, daß sie im erweichten geschmolzenen, aufgelösten oder auch im gepulverten trockenen Zustande mit gepulvertem Kalk oder Salzen der alkalischen Erden behandelt werden, wodurch die Harzsäuren in die entsprechenden Erdalkalisalze übergeführt werden.

Zur Herstellung von Harzsäureestern, welche die gebräuchlichen Lackharze bei der Lack- und Firnisbereitung ersetzen, befreit man nach D. R.-P. Nr. 32083 Kl. 23 (Dr. Eugen Schreiber, Stuttgart) die rohen Harzsäuren zuerst durch Destillieren oder Extrahieren von flüchtigeren und weicheren Anteilen und kondensiert die harten Harzsäurerückstände mit Alkoholen oder Phenolen in der Hitze mit oder ohne Druck, event. unter Zusatz von die Reaktion begünstigenden Stoffen zu Estern und führt die Harzsäureester durch Destillation im Vakuum in weichere und härtere harzartige Körper über, die nach Art der natürlichen Harze mit ätherischen oder fetten Ölen, mit Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen zur Lack- und Firnisbereitung verarbeitet werden. Beispielsweise destilliert man von Kolophonium im Vakuum bis 350° C flüchtige Produkte ab, versetzt den vorwiegend aus festen Harzsäuren bestehenden Destillationsrückstand auf 100 Teile mit 17 Teilen Kern und erhitzt unter einem Druck von einigen Atmosphären und einer Temperatur von 280° C bis merkliche Drucksteigerung eintritt, man läßt den gebildeten Wasserdampf ab und wiederholt das Erhitzen und Ablassen des Dampfes so lange, bis sich die Esterbildung vollzogen hat. Die resultierenden Harzsäureester werden mit Wasser, Soda usw. gewaschen und im Vakuum abdestilliert. Die von 240—350° C übergehenden Teile sind farblose weichere Ester, welche Mastix, Dammar, Sandarak ersetzen, die zurückbleibenden Ester sind harte Harze, die Kopal und Bernstein ersetzen. Das Verkochen der Harzsäureester mit Leinöl bei ca. 300° C wird mit Vorteil im geschlossenen Kessel unter Zusatz einiger Prozente Blei- oder Bariumsuperoxyd und Durchleiten eines indifferenten Gases (Kohlensäure) vorgenommen, wodurch hellere Lacke erhalten werden (vgl. auch Patentschrift Nr. 69441 Kl. 23 und britische Patentschrift Nr. 9747 v. J. 1891).

Um Harze aller Art zu bereiten, schmilzt man nach D. R.-P. Nr. 39440 Kl. 22 (Jerome Bonaparte Melvin in Lowell, Massachusetts, U. S. A.) in einem beliebigen Schmelzkessel das Harz (Kolophonium) und gibt, wenn es eine etwas dickflüssige Konsistenz angenommen hat — bei ca. 110° C — pulverisiertes Zink, (Blei-, Eisen- oder Mangan-) Oxyd im Verhältnis von 2,5 : 5 : 7,5 bis 25 Gewichtsteile zu 100 Gewichtsteilen Kolophonium zu. Unter fortgesetztem Umrühren der Masse erhöht man die Temperatur langsam bis auf etwa 185° C, nach einiger Zeit wird die Masse dick und hart. Um der gehärteten Harzmasse ein schönes Aussehen zu geben, erhitzt man sie bis auf etwa 205° C.

Sehr harte Gummis bezw. Harze will Dr. George Hood Smith in West-Kensington (England) gemäß D. R.-P. Nr. 54794 Kl. 22 ohne Schädigung ihres Glanzes, ihrer Elastizität und Qualität in einen leicht löslichen Zustand, der sie für die Lack- und Firnisfabrikation besonders geeignet macht, überführen, indem er das zerkleinerte und in dünnen Schichten ausgebreitete Harz (Animegummi, Sierra Leonegummi, Accrogummi, Kaurriharz, Manillaharz, Bernstein und südamerikanischen Kopalharze) bei einer immer Schmelzpunkt nicht erreichenden Temperatur (bis 100° C) durch Einwirkung der Dämpfe von Phenol, Kresol allein oder im Gemisch mit Terpentinöl, Alkohol oder Methylalkohol aufschwellt und das so aufgeschwellte Harz durch fortgesetzte Behandlung mit immer frischen heißen Dämpfen der vorgenannten Lösungsmittel in Lösung bringt. Beispielsweise behandelt man schwer lösliche Kopale zuerst mit Phenoldämpfen und dann nachdem diese das Harz durchdrungen haben, mit einem Gemisch aus Phenoldämpfen und den Dämpfen von Terpentinöl, Alkohol oder Methylalkohol.

Digitized by Google

Zur Herstellung einer konzentrierten nicht alkoholischen Myrrhenharzlösung digeriert man nach Patentschrift Nr. 61592 Kl. 12 (Adolf Flügge in Frankfurt a. M.) Myrrhe, die gut gepulvert ist, in einem geschlossenen Gefäß unter häufigem Umrühren mit Rizinusöl bei Gegenwart einer geringen Menge Alkohole (etwa 1/6 des angewendeten Öles); nach 8 Tagen ist der Harz vollständig gelöst, der ungelöste Rückstand wird abfiltriert und der Alkohol des Filtrates bei gelinder Wärme abgedrampft. Die klare hellbraune Harzlösung dient event. mit Öl oder Fettung verdünnt zu Einbrennsammerungs und Konservierungszwecken. Bei der Herstellung kann man auch in der Weise verfahren, daß man das Myrrhenharz zuerst mit Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung mit Rizinusöl versetzt und dann den Alkohol abdestilliert (vgl. auch britische Patentschrift Nr. 6106 v. J. 1891).

Zum Entzünden von Brennstoffen, Kopalen und verwandten Harzen werden nach D. R. P. Nr. 64404 Kl. 12 (Firma Stauffen & Becker in Königsberg i. Pr.) die rohen Bernsteinstücke oder dergleichen direkt mit konzentrierter Salpetersäure oder besser noch mit roter rauchender Salpetersäure kurze Zeit behandelt, darauf breitet man die Bernsteinstücke 5—10 Minuten lang auf Steinpflaster aus. Die trockenen, von einer Kruste hellgelben Pulvers überzogenen Bernsteinstücken werden dann in eine mäßig konzentrierte, am besten etwa 10proz. Lösung von Ätznatron oder Ätzkali oder Ammoniak eingelegt. Nach beendigter Zeit nimmt man die Bernsteinstücken heraus und entfernt den anhaftenden braunen Schlamm durch Waschen mit Wasser; man erhält so Bernsteinstücke mit reiner heller Oberfläche. Um die event. in Sprüngen und Rissen enthaltene braune Substanz noch zu entfernen, werden die in vorbeschriebener Weise entrindeten und gewaschenen Stücke in ein Bad einer 1—5proz. wässrigen Soda- oder Essigsäurelösung gelegt und hernach mit Wasser nachgespült.

In der Patentschrift Nr. 80137 Kl. 22 schlägt Dr. Eugen Schrell in Feuerbach b. Stuttgart vor, zur Herstellung von Lackharzersatzmitteln die Harzsäuren der Koniferen (Kolophonium, Fichten- und Burgunderharz) die Erdharze, Harze wie sie bei der Oxydation von Petroleum und der Kohlenwasserstoffe aus der Destillation der Braun- und Steinkohlen- und Schiefer- und Torfes entstehen, Kopalharze, Animeharze und verwandte Harze, soweit sie von vorwiegend saurem Charakter sind, zu härten, zu schmelzen und dann bei einer Temperatur zwischen 140—280° mit einem äquivalenten oder variablen Gemenge von Metallverbindungen (z. B. Oxyden oder Oxydhydraten der Erdalkalien, des Aluminiums, Magnesiums und Zinks und bei dunkleren Harzen auch den Oxyden bzw. Oxydhydraten des Eisens, Mangans, Chroms und Bleis) und von hochsiedenden oder auch von nicht flüchtigen Alkoholen (Glycerin, Phenol, Kresolen, Rohr-, Trauben- und Fruchtzucker) bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck oder auch im Strome indifferenter Gase oder im luftverdünnten Raum zu erhitzen, bis die Verbindung zwischen Metallverbindung und Alkoholharzsäure unter Wasseraustritt entstanden hat. Zur Herstellung metallhaltiger Harzlacke gibt man einen Überschuß des flüssigen Alkohols hinzu und reinigt nach erfolgter Sättigung der Harzsäure durch Erhitzen auf höhere Temperatur den Überschuß an Alkohol oder man setzt nachdem der Alkohol mit den Harzsäuren verbunden ist, einen Überschuß der Metalloxyde zu und erhitzt auf etwa 150°—310° C. Die Operation ist beendet, wenn die Wasserbildung aufhört. Noch härtere werden diese Kunstharze, wenn man das auf hohe Temperaturen erhitzte Harzgemisch noch einer Destillation im Vakuum unterwirft oder leicht flüchtige Stoffe, indifferente Gase oder Dämpfe in die geschmolzene, hoch erhitzte Harzmasse eintreten läßt oder diese beiden Operationen gleichzeitig anwendet. Die erhaltenen Harzharze sind in Äthyl-, Butyl-, Terpentinöl und Chloroform leicht, in Alkohol weniger löslich (vgl. auch britische Patentschrift Nr. 4615 v. J. 1900).

Um die rohe Harzsorte der Nadelhölzer zur Bereitung eines rasch trocknenden, druckfesten und erstehbaren Grundierstoffes für Mauerwände und Gegenstände aus Stein, Holz oder Metall usw. geeignet zu machen, wird nach den Angaben Joachim Freiherrn von Brenners in Schloß Grinzens b. Voslau (Niederösterreich) das direkt von den Nadelhölzern gewonnene Kunstharz durch Behandeln mit Schwefel (Schwefelblumen) in Gegenwart einer Alkalis, die sich ziehend heiße, starke Ätznatronlauge, 50 Teile Schwefelblume auf ten Teile Ätznatron, zur Anwendung kommt, sulfiert. Die entstehende Masse wird nach dem Kochen noch eine Stunde auf 70°—80° C gehalten und sodann abkühlen gelassen, wodurch das sulfierte Harz sich zu Boden setzt und fest wird. Um eine besser und rascher trocknende Grundiermasse herzustellen, wird das sulfierte Harz geschmolzen und bei 100° unter Umrühren mit verdünnter Salzsäure versetzt; nach einer halben Stunde hält man die Masse noch eine gleiche Zeit bei 70°—80° C, läßt abkühlen, gießt die Salzsäure ab und wäscht die Harzmasse mit verdünnter Alkalilösung. Das so erhaltene Harzpräparat erstarrt bald zu einer kautschukähnlichen Masse, die bei 30—60° C sehr leicht in Terpentinöl, Leinöl sowie Mineralölen löslich und zur Erzeugung von Anstrich- und Malfarben vorzüglich geeignet ist, da sie ohne jede weitere Behandlung und ohne weitere Zusätze die Eigenschaften von Sikkativen besitzt. Der Farbzusatz kann hierbei vor oder nach dem Ölzusatz durch Verreiben im warmen Zustande erfolgen.

Zum Verdicken von Harzen, d. h. durch Bildung harzsaurer Salze die Eigenschaften der Harze dermaßen zu verändern, daß sie einen höheren Schmelzpunkt erhalten, werden nach Patentschrift Nr. 109588 Kl. 22 (Adolf Gentzsch in Wien) in die auf über 100° C erhitzten Harze Metalloxyde oder Karbonate in wässriger Lösung oder Anschlämmung unter Lösung gelassen (vgl. auch englische Patentschrift Nr. 8180, französische Patentschrift Nr. 490211 v. J. 1893 und amerikanische Patentschrift Nr. 657696).

Ludwig Krohn in Berlin will nach den Angaben der Patentschrift Nr. 117801 Kl. 22h nun Kolophonium und Kautschuk eine gegen Wasser und Säure beständige Anstrichmasse herstellen und verfährt in dem Zweck beide bei niedriger Temperatur zusammen, nachdem der Kautschuk immer bei 70—80° C in einem Trockenschrank so lange getrocknet ist, bis keine erhebliche Gewichtsabnahme sich mehr zeigt und das Kolophonium durch wiederholtes Schmelzen seine Feuchtigkeit vollständig verloren hat. Der Kautschuk Kolophoniumschmelze wird in bekannter Zustand Zinkweiß oder um andere mineralische Fremdkörper zugesetzt und dem Ganzen dann zur Verdünnung ein

Digitized by Google

Kolophoniumfirnis beigegeben, der aus 50 Teilen völlig wasserfreiem Kolophonium, 40 Teilen absolutem Alkohol und 40 Teilen Benzin besteht.

Die Chemische Fabrik Groß Weissandt G. m. b. H. in Weissand (Anhalt) stellt gemäß D. R. P. Nr. 326966 Kl. 22h schwefelhaltige Harze her, indem sie z. B. mit 100 kg Kolophonium die in 200 kg Toluol gelöst und unter kräftigem Umrühren 20 kg Chlorschwefel zugibt, die mit demselben Gewicht Toluol verdünnt ist. Durch äußere Abkühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur vor beendetem Chlorschwefelzufluß 50—55° C nicht übersteigt. Danach wird das Gemisch einige Stunden auf etwa 85—90° C erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört, das Toluol wird dann im Wasserdampfstrom abgetrieben. Die zurückbleibende Harzmasse wird nach dem Erkalten zerkleinert und getrocknet. Die Harzmasse findet bei der Lackfabrikation und bei der Bereitung von Anstrichmitteln Anwendung.

Um ein Ersatzmittel für harte Harze aus Kolophonium handelt es sich bei dem D. R. P. Nr. 328034 Kl. 22h von Dr. Eugen und Dr. Max Schaal in Feuerbach b. Stuttgart. Über gepulvertes, in dünner Schicht ausgebreitetes Kolophonium wird bei allmählich steigender aber unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes des Harzes liegender Temperatur so lange Luft geleitet, bis der Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich steigt. Dieses gehärtete Harz kann direkt wie Kopal oder Bernsteinharz behandelt und verwendet werden. In gleicher Weise kann man die Metalloxydsalze und die Ester des Kolophoniums benutzen. Anstatt die Harzkörper im festen Zustand zu pulverisieren, kann man die feine Verteilung auch dadurch hervorrufen, daß man das Harz zunächst schmilzt und dann ähnlich wie Glaswolle mittels eines Luftstromes oder durch Spritzen fein zerstäubt, wobei die Masse schließlich in feinen wollartig verfilzten Härchen erstarrt, die sich wie gepulvertes Harz verwenden lassen (vgl. auch österreichische Patentschrift Nr. 4263).

(Fortsetzung folgt.)

Zelluloseazetate und andere organische Säureester der Zellulose.

Von E. J. Fünfhaus

Die hauptsächlichsten Verwendungsgebiete der Zelluloseester, insbesondere der Zelluloseazetate, umfassen die Fabrikation von Filmen für kinematographische und photographische Zwecke, wasserdichten Überzügen, Lederimitationen, Lacken, Zaponlackersatz, Isolierstoffen für die Elektrotechnik. Von besonderer Bedeutung aber ist die Verwendung der Zelluloseazetate zur Herstellung von Kunstseiden, insbesondere künstlicher Seide. Die aus wirklichem Zelluloseester bestehenden Azetatseiden unterscheiden sich von allen anderen Kunstfasern dadurch, daß sie völlig wasserdicht ist, während die übrigen Kunstseidenarten Zellulosehydrate und und dem Einflusse der atmosphärischen Feuchtigkeit nicht widerstehen.

Die Azetatseidefasern erscheinen nach den Beobachtungen von W. Manson[1]) unter dem Mikroskop verhältnismäßig breit und sind durch das Vorhandensein einer relativ weiten Scheidenzone charakterisiert, welche zentral verläuft und glatte Ränder besitzt. Die allgemeine Durchschnittsbreite der Faser ergibt sich zu 41,42 μ, während andere Kunstfasern Werte von 29,1—33,4 μ zeigten. Ferner gilt als wichtiges Unterscheidungsmittel der Azetatseide von anderen Kunstseiden die Nichtquellbarkeit jener in Wasser.

Zum Drucken mit Körperfarben, zur Erzeugung von seidenglänzenden Effekten und Appreturen auf Gewebe, sollen jene Ester sehr geeignet sein. Auch einer Schutze alter Handschriften gegen Zerfall wurden Zelluloseazetatlösungen (Zellitlösungen der Elbmühlen Farbenfabriken) von Kgl. Materialprüfungsamt empfohlen.

Ein große Aussichten eröffnendes neues Verwertungsgebiet wurde den Azetylzellulosen durch die Erfindungen von A. Eichengrün erschlossen. Während die Herstellung von hornartigen Artikeln aller Art, bzw. Zelluloid aus Nitrozellulose keine Schwierigkeiten bereitet, gelang es bis jetzt, trotz zahlreicher Versuche, nicht recht, ein derartiges Material auch aus der Azetylzellulose zu gewinnen, da dieser die wertvolle Eigenschaft, das Gelatinierungsvermögen, die Vorbedingung zur Erzeugung sogenannter starrer Lösungen, bisher fehlte. Es ließen sich wohl dünne aber fest zelluloidähnliche Folien oder Fäden aus Azetylzellulosen herstellen, nicht aber stärkere Platten oder Blöcke. Nach den Angaben des genannten Autors[2]) gelingt es nach seinen Verfahren Azetylzelluloselösungen zu fabrizieren, welche in relativ geringer Konzentration leicht gelatinieren und zur Erzeugung zelluloidähnlicher Massen vorzüglich geeignet sind. Das gewonnene Material läßt sich wie das dem Zelluloid gleichende Zelluloid in jeder Weise bearbeiten, pressen, formen, blasen und beliebig färben. Die wertvollste Eigenschaft des neuen „Cellon" genannten Erzeugnisses ist aber die, daß es durchaus nicht feuergefährlich wie Zelluloid ist, sondern bei Berührung mit einer offenen Flamme nur schmilzt. Das von einigen Fabriken bereits hergestellte Cellon wird sich in absehbarer Zeit zweifellos viele Verwendungsgebiete erobern, die vordem das Zelluloid inne hatte, namentlich dürfte es sich wegen seiner hohen Isolierfähigkeit bald dauernd Eingang in die Elektrotechnik verschaffen.

Aus den neue folgenden Tabellen, welche die in Deutschland, Frankreich, England und in den Vereinigten Staaten Nordamerikas erteilten Patente über die Herstellung und Verwendung der Azetylzellulosen und anderen organischen Zelluloseesteren zusammenhängend enthalten, sind noch mannigfache andere Vorschläge zur Anwendung dieser Substanzen zu ersehen.

[1]) Färber-Ztg. 18 (1907) 201

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 24 (1911) 266

Digitized by Google

Uebersicht der auf die Herstellung und Verwendung von Azetylzellulose und anderen organischen Estern der Zellulose erteilten deutschen, französischen, englischen und amerikanischen Patente.

a. Deutschland.

D. R.-P.-Nr.	Erteilt am	Patentinhaber	Patentteil	Kurze Inhaltsangabe des Patents
85 329	1894	Cross und Bevan	Verfahren zur Darst. von Zellulosetetraazetat.	Die durch Mischen von Zellulosehydrat und Zinkazetatlösung erhaltene Masse wird bei niedriger Temperatur mit Azetylchlorid behandelt.
86 368	1894	" " "	Verfahren zur Darst. von Zellulosetetraazetat.	Zus. zu Pat. 85 329. Die aus Zellulosehydrat und Magnesiumazetatlösung erhaltene Zwischenprodukt wird mit Azetylchlorid behandelt.
105 347	1899	Gesellschaft Henckel-Donnersmarck	Herstellung von Zellulosetetraazetat.	Eine Mischung von Zellulose oder Zellulosehydrat und Magnesiumazetat wird mit Essigsäureanhydrid erwärmt, beim Beginn der Reaktion mit Nitrobenzol oder seinen Homologen.
114 817	1899	" "	Verfahren zur Darst. von Zellulosestern.	Zus. zu Pat. 105 347. Das Chlorid und Anhydrid der Essigsäure wurden durch die entsprechenden Verbindungen der höheren Fettsäuren oder der fettaromatischen Säuren ersetzt.
113 938	1899	Dr. L. Lederer	Herstellung eines Azetylderivates der Zellulose.	Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrozellulose bei einer 70° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur in Gegenwart von Schwefelsäure.
120 713	1900	" "	Herstellung eines Azetylderivates der Zellulose.	Zus. zu Pat. 114 536. Schwefelsäurehaltige Hydrozellulose wird mit Essigsäureanhydrid gemischt und bei Temperaturen nicht über 30° durchgeknetet.
134 741	1901	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Verfahren zur Herstellung von Hartspritzen.	Zellulosezellstoffmischung erzeugt in überschüssigem Brennspiritus gegossen dünne walzige Gebilde, die langsam verbrennen.
134 469	1899	Dr. A. Wohl	Herstellung von Zellulosestern.	Papier wird mit einer Mischung von Sulfitus und Salpetersäure getränkt, dann mit Azetylchlorid versetzt und bei 60—90° zwei Stunden digeriert.
144 106	1901	Dr. L. Lederer	Verfahren zur Herstellung hornartiger Produkte.	Azetylzellulose läßt sich durch Behandeln mit ein- oder mehrwertigen Phenolen oder mit im Kern substituierten Derivaten derselben, z. B. Resorcin, Pyrogallol, Naphthol, Nitrophenol etc., in elastische, hornartige Produkte überführen.
141 414	1901	" "	Verfahren zur Herstellung hornartiger Produkte.	Zus. zu Pat. 144 106. Es kommen ein oder mehrere Lösungsmittel, besonders Aceton, zur Verwendung, wodurch auch solche Phenole, welche erst oberhalb der Zersetzungstemperatur der Azetylzellulose schmelzen, zulässig gemacht werden können.
142 111	1904	" "	Verfahren zur Herstellung hornartiger Produkte.	An Stelle von Phenolen im D. R. P. 144 106 kann auch Chloralhydrat zur Ueberführung der Azetylzellulose in hornartige Massen benutzt werden.
142 417	1901	A. Wagner	Gemischtes, im Stück mehrfarbig färbbares Gewebe.	Zus. zu Pat. 154 432. Die ungefärbt bleibenden Gewebefäden werden nicht ganzlich aus nicht färbbarem Material hergestellt, sondern sie besitzen einen Kern aus anderem natürlichen oder künstlichen oder ungefärbten Spinnfasern und um eine Hülle aus Zellulosezellstoffazetat oder -nitrat.
142 432	1901	"	Gemischtes, im Stück mehrfarbig färbbares Gewebe.	Das Gewebe ist teilweise von farblosen oder gefärbten Fäden aus unverseiftem Zellulosezellstoffazetat gebildet. Die Zellulosezellstoffazetatfäden besitzen einen eine Hülle aus Nitrozellulose.
143 400	1901	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Verfahren zur Darst. eines alkohollöslichen Azetylderivates der Zellulose.	Hydrozellulose wird bei Gegenwart geringer Mengen von Schwefelsäure mittels Essigsäureanhydrid azetyliert.
144 424	1901	" "	Verfahren zur Darst. einer Triazetylverbindung der Zellulose.	Zellulose wird mit oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels, z. B. Eisessig, der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei Temperaturen unter 50° ausgesetzt.
143 284	1904	Dr. Zühl & Eisemann	Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen.	Solche verbrennliche Massen werden dadurch erhalten, daß die Nitrozellulose teilweise durch Azetylzellulose ersetzt wird.
143 314	1901	Dr. L. Lederer	Azetylierung von Zellulose.	Zellulose wird mit wenig Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisessig auf 40—0° erwärmt und dann mit Essigsäureanhydrid oder Azetylchlorid behandelt.
144 364	1902	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Azetylzellulosemischungen für photographische Zwecke.	Hierfür geeignet sind solche Azetylzellulosen, die nach D. R. P. 153 354 oder Franz. Pat. 317 407 erhalten werden, die in Alkohol löslich und gegen Wasser beständig sind.
144 792	1904	Dr. L. Lilienfeld	Verfahren zum Appretieren und Wasserdichtmachen von Geweben durch Ueberziehen oder Bedrucken ihrer Oberfläche.	Es dienen als Appretur- bezw. Fixierungsmittel Verbindungen von Nitrozellulose oder Zelluloid bezw. deren Ersatzmittel oder Azetylzellulose mit einem oder mehreren Säuren oder neutralen Estern der Sebacinsäure.
174 379	1904	Dr. L. Lederer	Herstellung von Lösungen der Zellulosezellstoffe und anderer Bestandteile von Lacken.	Als Lösungsmittel für Zellulosezellstoffazetat dient Azetylbutylchlorid.
174 664	1903	Dr. L. Lilienfeld	Verfahren zur Erzeugung von seidenähnlichen glänzenden Effekten auf Gewebe, Papier u. dergl.	Das Material wird mit einer gefärbten oder ungefärbten Lösung von Zellulose oder Zellulosederivaten (auch Zelluloidmischungen) in Mischung mit fein gepulvertem, gefärbtem Glimmer bedruckt oder ganz überzogen und in bekannter Weise fertig gemacht.
174 447	1905	Dr. L. Lederer	Darstellung von azetylierter Nitrozellulose.	Die Salpetersäureester der Zellulose und Hydrozellulose lassen sich durch Azetylchlorid und Essigsäureanhydrid in Azetylverbindungen überführen.
180 466	1906	Knoll & Co.	Herstellung von Säurederivaten der Zellulose.	Es werden Derivate der Zellulose mit Sulfosäuren erhalten.
180 467	1906	" "	Herstellung von Säurederivaten der Zellulose.	Zus. zu Pat. 180 466. Geringe Mengen von Sulfosäuren, z. B. Benzolsulfosäure, beschleunigen die Azetylierung der Zellulose.
144 773	1904	Dr. L. Lilienfeld	Verfahren zur Herstellung von Pigmentdrucken und Pigmentüberzügen.	Es dienen dieses Gemische von Nitrozellulose oder Azetylzellulosen mit Gelatine (Leim) als Pigmentträger.

Digitized by Google

D. R. P. Nr.	Jahrgang Patent erteilt	Patentinhaber	Patentitel	Kurze Inhaltsangabe des Patents
184 145	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Darstellung von Acetylverbindungen aus Zellulose oder mercerisierter Zellulose.	Zellulose oder mercerisierte Zellulose wird im gelösten Zustande mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure oder organischen Sulfosäuren oder Phosphorsäuren behandelt.
184 201	1904	— —	Darstellung von Acetylverbindungen aus Zellulose, mercerisierter Zellulose oder Hydrozellulose.	Zellulose, mercerisierte Zellulose oder Hydrozellulose werden mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure und Zellulosesäureestern nicht lösenden Stoffen, z. B. Benzol, Chlorbenzol, Äther, Essigester, Aceton etc., behandelt.
185 181	1906	Dr. L. Lederer	Gewinnung von feiner Acetylzellulose mit Lösungen, bestehend aus flüssigen Acetylierungsgemischen.	Zur Abscheidung der Acetylzellulose dient Tetrachlorkohlenstoff.
185 240	1906	Dr. H. Cathelineau und A. Fleury	Verfahren zur Herstellung eines plastischen Produktes.	Kasein wird mit Phenolen (z. B. Kreosot) mit oder ohne Druck erhitzt und event. mit Zellulosenitraten oder -Acetaten und andere die Elastizität steigernden Stoffen etc. vermischt.
185 241	1906	Dr. H. Cathelineau und A. Fleury	Verfahren zur Herstellung eines plastischen Produktes.	Zus. zu Pat. 185 240. Zu dem im D. R. P. 185 240 genannten Gemisch wird Kampfer gegeben.
186 437	1902	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darstellung einer Acetylzellulose.	Zus. zu Pat. 159 924. Die nach dem Hauptpatent erfolgende Reaktion verläuft in 2 Phasen, indem zunächst ein alkoholisches Produkt entsteht, das bei längerer Einwirkung des Essigsäureanh. alkohol. unlöslich wird. Durch Unterbrechung des Verfahrens, ehe dieser Übergang erfolgt, läßt sich das alkoholhaltige Zellulosesäureester gewinnen.
188 543	1906	Dr. L. Lederer	Herstellung von gelösten Zellulosevorverbindungen aus diphatischen Zellulosevorverbindungen.	Als Verflüssigungsmittel dient Acetylentetrachlorid (Tetrachloräthan).
189 703	1906	Dr. L. Lederer	Herstellung hornartiger Substanzen.	Ein Gemenge von Zellulosesäureester wird mit Chloralkoholaten, allein oder in Verbindung mit anderen Stoffen, bei mäßiger Wärme gepreßt.
189 836	1906	J. P. Bemberg Akt.-Ges.	Verfahren zur Herstellung der Arsensäureester der Zellulose.	Zellulose wird bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Arsensäure behandelt.
189 847	1906	— —	Verfahren zur Herstellung der Arsensäureester der Zellulose.	Statt der im D. R. P. 189 836 angewandten Schwefelsäure, dient gasförmige Salzsäure.
191 326	1906	Dr. L. Lederer	Verfahren zur Herstellung von photograph. Acetylzellulose-Emulsionen.	Die Zellulosesäureester können in essigsaurer Lösung zur Verwendung.
192 135	1906	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation	Verfahren zum Färben von Gespinsten aus Acetylzellulose mit Teerfarbstoffen.	Das Färben wird mit einer reiß. Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Essigsäure etc. versetzten wässerigen Farbstofflösung vorgenommen.
190 720	1906	Knoll & Co.	Darstellung haltbarer Zellulosederivate und deren Lösungen.	Die aus Acetylzelluloselösungen nach D. R. P. 159 524 hergestellten Fäden oder Häutchen werden sogleich mit geeigneten Basen oder deren Salzen mit schwachen Säuren, z. B. Natriumacetat, Ammoniumacetat oder Ammoniak behandelt.
190 908	1907	— —	Färben von Acetylzellulose.	Acetylzellulose wird nach einer Vorbehandlung mit verschiedenen Aminbasen oder Phenol zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser geeignet gemacht.
190 482	1905	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation	Verfahren zur Darstellung von Estern der Zellulose mit Fettsäuren.	Zur Herbeiführung der Reaktion dienen Mono-, Di- oder Trichloressigsäure, welche auf die Säureanhydride und Zellulose in der Wärme einwirken.
199 559	1907	Knoll & Co.	Verfahren zum Färben von Acetylzellulose.	Vorbehandlung der Acetylzellulose zum Färben durch Behandeln mit organ. Substanzen oder deren wässerigen Lösungen, z. B. verd. Essigsäure, verd. Alkohol, Anilin, Äther, Seifenlösungen usw., wodurch wässerige Farbstofflösungen, z. B. Methylenblau, Malachitgrün, Safranin, aufgenommen werden.
200 145	1906	Dr. L. Lederer	Verfahren zur Darst. von acetylierten Nitrozellulosen.	Zus. zu Pat. 189 947. Die Produkte werden durch Einwirkung von Essigsäure bei Gegenwart eines Kondensationsmittels auf Nitrozellulose erhalten.
200 234	1907	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation	Verfahren zur Darst. von Sulfofettsäureestern der Zellulose.	Zellulosesulfofettsäureester, welche den Arylsulforesten enthalten können, hergestellt werden, wenn auf alkoholische Zellulose Arylsulfochloride in Gegenwart von Alkalialkoholaten bei gewöhnlicher Temperatur einwirken.
200 916	1906	Dr. L. Lederer	Acetylierung von Zellulose.	Zus. zu Pat. 163 316. Der nach dem Hauptpat. angeführte Acetylierungsprozeß wird bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff, der die Acetylzellulose nicht auflöst, vorgenommen. Das erhaltene Produkt besitzt die Struktur des Ausgangsmaterials.
201 907	1907	E. Fischer	Anwendung von Nitromethan als gemeinsames Lösungsmittel für Acetyl- und Nitrozellulosen.	Nitromethan (Siedep. 101°C.) ist als beständiger und indifferenter Lösungsmittel von geringem Brennbarkeit und günstigem Lösungsvermögen.
201 910	1907	Knoll & Co.	Darstellung haltbarer Zellulosederivate und deren Lösungen.	Zus. zu Pat. 190 720. Zur Beseitigung der schädlichen Säurenachwirkung von Kontaktsubstanzen sind besonders Nitrate (z. B. Ammoniumnitrat) geeignet.
202 720	1907	Dr. B. Sielisski	Verfahren zur Herstellung von zellulosähnlichen Massen.	Nitro- oder Acetylzellulosen wird mit den durch Einwirkung von Organomagnesium-Verbindungen auf hydroaromatische ungesättigte Ketone (Carvon, Pulegon, Zyklohexenon) entstehenden Verbindungen für sich oder in Mischung mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln verarbeitet.
203 175	1906	Knoll & Co.	Darstellung von Zellulosestern aus Zellulose und ihr entstehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Salzen.	Die Acetylierung der Zellulose wird in Gegenwart von Neutralsalzen (z. B. Eisen-, Kupfer-, Zinkchlorid, Petrolsulfat, Ferrichlorid, Magnesiumchlorid, Dithylamonsulfat etc. durchgeführt). Die Viskosität der gewonnenen Produkte bleibt konstant länger oder dauernd erhalten.

Google

D. R. P. No.	Schluß-Jahr unterlassen	Patentinhaber	Patentitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
203 642	1906	" "	Darstellung von Zelluloseestern.	Zellulose und ihre nahestehende Umwandlungsprodukte liefern bei der Einwirkung aus organ. Fettsäurehydriden bei Gegenwart von Halogenfettsäuren haltbare Ester
206 990	1907	Knoll & Co.	Darst. von Zelluloseestern aus Zellulose und ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Salzen.	Zus. zu Pat. 203 175. Bei der durch Zusatz neutraler von Additionen verschiedener Säuren herbeigeführten Reaktion wird das Essigsäureanhydrid durch andere organische Säureanhydride ersetzt.
210 619	1907	F. Busse	Herstellung einer teigartigen, formbaren Masse	Eine Mischung aus Azetylzellulose mit Kamphor oder Kampherersatzmittel wird in Lösung gebracht u. durch Zusatz einer mit dem Lösungsmittel mischbaren Fällungsflüssigkeit wieder ausgeschieden
211 788	1906	Dr. L. Lederer	Herstellung von geformten Zellulosegebilden.	Lösungen azidylierter Nitrozellulosen treten in dünnem Strahl in überhitzte Räume oder in Fällungsmittel. Die erhaltenen Fäden werden hierauf desitriert oder teilweise oder völlig entazetylliert.
211 873	1907	Dr. H. Zwick	Verfahren zur Herstellung von Tauchlacken mit selbstständiger Deckkraft.	Zus. zu Pat. 211 870. An Stelle von nitrierten Zellulosen können auch aliphatische Säureester der Zellulose oder Gemenge derselben mit nitrierter Zellulose verwendet werden.
219 160	1907	Nitritfabrik Akt.-Ges., Köpenick	Darstellung von Gemischen der Zelluloseformiate.	Zellulose wird in Schwefelsäure von etwa 85° Bé. gelöst, durch Wasser wiederausgefällt, ausgewaschen u. dann nach event. Trocknen in Ameisensäure aufgelöst. Es entsteht ein Gemisch von Zellulosemono-, di- und triformiat.
219 163	1907	" "	Darstellung von Gemischen der Zelluloseformiate.	Zellulose wird in Mischungen von Ameisensäure und Zinkchlorid aufgelöst
223 228	1907	Dr. L. Lederer	Darstellung von zelluloidähnlichen Substanzen	Ersatz der Kamphers ganz oder teilweise durch Chloralhydrat, Chloralalkoholat oder Mischungen dieser Stoffe. Die Nitrozellulose kann ganz oder teilweise durch azetylierte Nitrozellulose oder azidylierte Zellulose bzw. Hydrozellulosen ersetzt werden.
223 450	1908	Dr. C. Clausen	Darstellung wasserlöslicher Ester hydrolisierter Zellulose.	Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf Zellulose bei Gegenwart von reinem Pyridinsulfat oder dessen Homologen oder Chinolinsulfat. Die erhaltenen Zelluloseester sind in Wasser, verd. Alkohol, verd. Aceton und in Glycerin löslich, unlöl. in reinem Alkohol, Aceton, Äther etc.
224 330	1907	Ch. F. Croß und J. F. Briggs	Herstellung von Zelluloseazetat aus Zellulose	Niedere Azetylderivate der Zellulose können erhalten werden, indem die Zellulose mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Zinkchlorid bei 31—40°C behandelt wird, bis 30—40% Gewichtszunahme erreicht ist.
227 238	1909	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Düse zur Herstellung von Fäden aus Zelluloseazetat.	Die Öffnung der Düse besteht aus einer spitz zulaufenden Röhre aus elastischem Stoff.
228 867	1907	Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Azetatwerke	Färben von Gebilden wie Fäden, Überzügen, Platten, Blöcken usw. aus Zellulosefettsäureestern	Der Zellulosefettsäureesterlösung werden Azetin oder andere wasserlösliche Ester des Glycerins oder Glykols zugesetzt. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel wird das Material mit wässeriger Farbstofflösung gefärbt.
233 589	1909	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.	Darstellung von Formylzellulosen	Es werden der Einwirkung konzentrierter Ameisensäure solche Zellulosehydrate ausgesetzt, die bei der Kunstseidenfabrikation als Nebenprodukte anfallen (deshalb Nitrozellulosefäden, Glanzstoff und Viskosefäden.)
234 029	1908	Knoll & Co.	Verfahren zur Behandlung geformter Azetylzellulose zum Zwecke der Erhöhung der Elastizität und der Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe.	Geformte Azetylzellulose wird durch Lösungen anorgan. Säuren oberflächlich in ähnlicher Weise wie durch Gemenge organischer Stoffe u. deren Lösungen in Wasser verseift.
237 161	1908	Dr. G. Benwitz	Kontinuierliche Herstellung von Filmen aus Zelluloseazetat.	Auf endlose Bänder gegossene Azetylzelluloselösungen werden mit Fällungsflüssigkeiten in Berührung gebracht. Um einen durchscheinenden Film zu erhalten befindet sich die Masse im Fällungsbade unter stetiger Spannung.
237 211	1910	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Herstellung von gefärbten azidylierten Zellulosederivaten.	Zellulose oder ihr nahestehende Umwandlungsprodukte werden in gefärbtem Zustande der Azidylierung unterworfen. Als Farbstoffe kommen z. B. Algol-, Indanthrenfarben, Schwefelfarbstoffe usw. in Betracht.
237 599	1907	Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Azetatwerke	Herstellung von künstl. Fäden und ähnlichen Gebilden, insbesondere von künstl. Seide, aus Zelluloseazetat.	Eine Lösung von Zelluloseazetat in Ameisensäure wird in ein aus Wasser oder einer wässerigen Flüssigkeit bestehendes Fällbad gespritzt, aus dem der Faden in an sich bekannter Weise aufgenommen und dann weiter verarbeitet wird.
237 718	1907	Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Azetatwerke	Herstellung von Zelluloseazetatlösungen.	Als Lösungsmittel dient Ameisensäure für sich allein oder in Verbindung mit anderen Lösungsmitteln oder Zusätzen.
237 765	1909	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darstellung von Zelluloseestern.	Ameisensäureester aus Zellulose und ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten werden erhalten, indem man die Reaktion bei Gegenwart von Fulforylchlorid mit oder ohne Zusatz von Zinkchlorid durchführt.
237 766	1908	" "	Darstellung von Zelluloseestern.	Statt des Sulfurylchlorid nach D. R.-P. 237 765 dient Chlorsulfonsäure.
238 348	1908	Dr. A. Eichengrün	Verfahren zur Herstellung von zelluloidartigen Massen.	Geeignete Azetylzellulosen werden mit Gemischen solcher Flüssigkeiten, welche allein kein Lösungsmittel für die betr. Azetylzellulosen sind, in Gegenwart von Kamphor oder Kampherersatzmitteln behandelt (2 weitere Ansprüche).
239 701	1910	Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. H.	Herstellung von plastischen Massen	Warm bereitete Lösungen von Formylzellulose in Milchsäure erstarren beim Erkalten zu einer plastischen Masse

Digitized by Google

Pat.-Nr.	Schrift. Jahr	Patentinhaber	Erfindung	Kurze Inhaltsangabe der Patente
240 188	1909	Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.	Verfahren zum Schlichten oder Appretieren von Fäden, welche einen Ueberzug von Zelluloseester tragen	Die Fäden werden mit einer Schlicht- oder Appreturmasse behandelt, die auf die Unterzugsschichten aufweichend, quellend oder lösend wirkende Mittel, z. B. Alkohol, Aceton, Essigäther, Methylenchlorid, Benzin etc. enthalten
240 751	1910	Dr. L. Lederer	Herstellung von für die Gewinnung von Kunstfäden geeigneten Lösungen	Als Lösungsmittel dient ein Gemisch von Aceton und Acetylentetrachlorid.
242 259	1910	Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. H.	Abscheidung von Zelluloseester, insbesondere aus roher Esterfällungsgemischen	
242 467	1908	L. Berend	Herstellung elastischer Massen aus Nitro- und Acetylzellulose	

(Fortsetzung folgt.)

Die Herstellung wasserdichter und feuersicherer Stoffe durch Imprägnieren von Geweben.

I. Teil. Patentliteratur.

Zusammengestellt von Dr. Oskar Kraus.

(Fortsetzung.)

Paraffin, sog. Almedingummi, Harz, Öl und Chemikalienwachs und Kaliumkarbonat sind die Bestandteile der Masse zum Wasserdichtmachen von Textilstoffen aller Art gemäß dem englischen Patent Nr. [illegible] (Vincent Bayley Wright in Gresford, Walter Kegg Paulson und William Meredith Mankiotsch in Liverpool, amerikanisches Patent Nr. 771657).

Paraffin gelöst in ätherischen Ölen benutzt E. V. Dickson zum Imprägnieren (französisches Patent Nr. 410749), worauf er die letzteren verdampft (Zusatz-Patent Nr. 410749).

Torrade und Pinillin verwenden Pinile Gesandt und Antoine Bonhelmond in Saint Etienne (schweiz. Patent Nr. 24435, britisches Patent Nr. 13562/1901) zur Erzielung undurchlässiger Gewebe.

Penillin im Gemisch mit einem ätherischen Öl (z. B. Wintergreenöl) bringt Charles C. Hoyt in Bennkline auf die Gewebe (amerikanisches Patent Nr. 728634).

Ebenfalls Paraffin verwendet Charles Lichtenstadt in Chicago im Gemisch mit Petrolatum, Mineralöl und Alcenaseat (amerikanisches Patent Nr. 666695).

Paraffin und zwar im Gemisch mit Wachs, Harz, Leinöl und Talg wendet Thomas E. Kinney in Waverly (Ohio) an (amerikanisches Patent Nr. 785110).

Thibaud Lutkringer in Lyon taucht die Gewebe in Lösungen von Stearin, Paraffin u. dgl. in Schwefelkohlenstoff und unterwirft sie dann in einem geschlossenen Raum der Einwirkung einer kräftigen Kohlensäureatmosphäre (amerikanisches Patent Nr. 757306).

Gemäß dem Verfahren des Patentschriftes Nr. 110140 (Internat. Patentbureau Carl Fr. Reichelt in Berlin) erhitzt man Stearin, Palmitin, Harzöl, Fette, sowie deren Metallverbindungen, leichte Kohlenwasserstoffe (Paraffin u. dgl.), Wachse usw. einzeln oder in Mischungen und trägt sie mittels gravierter Walzen in feiner Verteilung unter Druck auf.

Ebenfalls geschmolzene Stoffe der genannten Art wendet Joseph Rudolf in Gera (Reuß) an, aber in Form einer mit Wasser hergestellten Emulsion (D. R. Patent Nr. 112943, amerikanisches Patent Nr. 653701).

Immer Menzline in London tränkt die Gewebe erst in einer Salzen-Wasserglas-Paraffinwachslösung und dann in eine Lösung von Aluminiumacetat (amerikanisches Patent Nr. 698688, britisch. Patent Nr. 18807/1902).

Zinkweiß, Wachs und Terpentin macht in der Wärme Harold Dennet Hesthee in Auckland (Neuseeland) und erzielt so ein geeignetes Mittel zum Wasserdichtmachen von Geweben (amerikanisches Patent Nr. 687685, britisches Patent Nr. 11665/1900).

Durch ein Bad aus Wachs schützt R. M. E. Philippanen den betreffenden Gewebe (französisches Patent Nr. 347416).

Gleichfalls Wachs, und zwar ein Gemisch mit gelber Seife, Tengasolgummi und Wasser wendet James Aitken Shepherd zum Imprägnieren der Stoffe an (britisches Patent Nr. 17257/1905).

Geschmolzenes Ceresin dient nach der Erfindung der Firma C. J. G. Monnig & Co. in Berlin zum Auflösen von Alaun mit oder ohne Zusätze von Ölen und Füllmitteln, um auf diese Weise eine Imprägniermasse für Gewebe zu erhalten (D. R. Patent Nr. 167168, schweizerisches Patent Nr. 34748, französisches Patent Nr. 356927, amerikanisches Patent Nr. 813218).

Julius Kaulmann in Berlin hat dieses Verfahren dahin weiter ausgebaut, daß er an Stelle des Ceresinwachses Wachse oder Asphalt oder Harzen zur Anwendung brachte (D. R. Patent Nr. 187268).

4. Die Imprägnierung der Gewebe mit Zelluloid, Nitrocellulose oder Pyroxylin.

Mit Hilfe von flüssigem Zelluloid bezw. Zelluloidlösungen imprägnierten John James Mann in Perth (britisches Patent Nr. 877/1896), Frederick Weaver Oliver in London (britisches Patent Nr. 633/1897) und J. R. Blum (französisches Patent Nr. 396872) Gewebe und Garne.

Asbestgewebe oder -wolle wird nach der Erfindung der Firma The Publishing Advertising and Trading Syndicate Ltd. in London mit einer derart verdünnten Zelluloidlösung imprägniert, daß nach Verdunsten des Lösungsmittels die einzelnen Gewebefasern mit Zelluloid umhüllt

Digitized by Google

bleiben (D. R. Patent Nr. 89843, schweizerischer Patent Nr. 13872).

Später brachte die genannte Firma das Zelluloid in der Weise auf die Stoffe, daß sie ein mit Zelluloid einseitig überzogenes Papier auf das Gewebe druckte und sodann mit Wasser das Papier entfernte (D. R. Patent Nr. 93106, schweizerisches Patent Nr. 13700).

Weiterhin benutzte sie mehrere Zelluloidlösungen von abnehmender Konzentration zum Imprägnieren der Gewebe und gab event. den Lösungen einen wechselnden Ölgehalt, so daß die mittleren Schichten am reichsten, die (beiden) äußeren Schichten am ärmsten sind (D. R. Patent Nr. 112097).

Ein mit Zelluloid plattiertes Gewebe, das mehrere Schichten von Zelluloid, und zwar von nach innen zu abnehmender Dichte aufweist, bildet endlich den Gegenstand des der genannten Firma in der Schweiz erteilten Patentes Nr. 15443.

Eine die Gewebemaschen auffüllende Füllmasse und einen Lacküberzug erhält man nach Jean Bapt. Germain Bonnand in Osteode aus irländischem Moos, Kizinnöl, einer einen Zelluloidlack bildenden Lacksubstanz in Mischung mit Kopalharz enthaltendem Ricinusöl (D. R. Patent Nr. 180489).

Nacheinander mit Öl und Nitrocellulose behandelt Salomon Bennett in Dalston die Stoffe (britischer Patent Nr. 12693/1896).

Nitrozelluloselösungen, bei denen als Lösungsmittel ein Methylalkohol, Methylazetat, Azeton, Dimethylacetat, Allylalkohol und empyreumatische Substanzen enthaltendes Holzdestillationsprodukt Verwendung gefunden hat, benutzen Daniel Monroe Sutherland und William Mc. Laren in London zum Wasserdichtmachen von Geweben (brit. Patent Nr. 18613/1896).

Zwecks Erzielung geeigneter Imprägnierungsmittel löst Jarper Wetter in London die Nitrozellulose in Alkohol und setzt Alkalihydrat oder ein Metallsulfid hinzu (britisches Patent Nr. 17307/1897).

Walter Francis Reid und Edward John Vavasseur Earle in London mischen die Nitrocelluloselösung mit Nitrolinolein oder Nitroricinolein (brit. Patent Nr. 27013/1897).

In die Stoffe legert Nitrocellulose oder eine andere Nitroverbindung, event. im Gemisch mit Paraffin, Mineralöl und Kalk. Walter Francis Reid in Addlestone (England) ein (schweizerisches Patent Nr. 18898).

Undurchdringliche Gewebe erhält The Vavril Company Limited in London durch Behandeln von Geweben mit Ricinus- oder Leinöl, Salpetersäure und Nitrocellulose in Azetonlösung (schweizerisches Patent Nr. 19684).

Nitrocellulose im Gemisch mit einem Zinnsalz und einer Kautschuklösung ist das Imprägnierungsmittel, dessen sich William George Heyr bedient (britisches Patent Nr. 16331/1900).

Mit einer öligen Flüssigkeit tränkt Salomon Bennett in London das Fasermaterial und gibt ihm dann einen Überzug von Nitrocellulose (amerikanischer Patent Nr. 578714).

The Marden Company in Philadelphia arbeitet zwischen die Fäden der Gewebe Nitrocellulose ein und bringt das Gut dann in eine die Nitrocellulose lösende, also Pyroxylin bildende Mischung ein, welch letzteres sich dann dem Innern der nebenliegenden Fäden des Gewebes mitteilt und sie wasserdicht macht bezw. wasserdicht miteinander verbindet (D. R.-Patent Nr. 103506).

Pyroxylin im Gemisch mit Ricinusöl und Chlorzink, Zinkchlorat, Zinkjodid, Quecksilberchlorid, Kaliumchlorat u. dgl. verwendet John H. Stevens (amerikanischer Patent Nr. 612066). Weiterhin mischte er das Pyroxylin mit einem nicht trocknenden Öl und dem Salze einer aromatischen Säure (Benzoesäure, Salicylsäure u. dgl.) [amerikanischer Patent Nr. 612067], oder einem Salz oder einer Verbindung des Phenols (amerikanisches Patent Nr. 615553) oder Kampfer und Naphthol (amerikanischer Patent Nr. 615319), oder Ricinusöl, β-Naphthol und Amylacetat (amerikan. Patent Nr. 677727).

Eine Lösung von Pyroxylin und Ziokweiß in Amylacetat wendet Eduard Adolph Clermann in Tegel b. Berlin an (amerikanischer Patent Nr. 861435).

Gemische von Glycyl- oder Glycerylestern ungesättigter Fettsäuren und Pyroxylin oder Nitrocellulose und eventuell Schwefel dienen Walter D. Field in Millburo (U. S. A.) zu dem beregten Zwecke (amerikanisches Patent Nr. 473306).

Um mit Lösungen von Nitrocellulose, Pyroxylin, Schießbaumwolle usw. und einem Öle wasserdicht gemachte Stoffe geschmeidig zu machen, empfiehlt Karl Bentinger in Mannheim, sie in getrocknetem Zustande mit heißem Öl unter Druck zu behandeln (D. R. Patent Nr. 565176).

Plastische Massen, die gegen atmosphärische Einflüsse beständig und wasserdicht sind und sich daher zum Überziehen von Papier, Leder und Textilstoffen eignen, erhält man nach Joseph Sinclair Fairfax in London durch inniges Mischen geschwefelter Öle mit Pyroxylin oder ähnlicher Nitrocellulose und Amyl-, Propyl- oder Butylacetat oder Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander oder mit Petroleumnaphtha, evtl. auch unter Zusatz von Erdwachsmitteln und Kampfer (D. R.-Patent Nr. 614671).

Nach der Erfindung Frank Reddaway in Pendleton (Manchester) tränkt man die event. vorher bedruckten Stoffe zunächst mit Petroleumzinkkautschuklösung mit oder ohne Zusatz von Erdwachs oder dgl. und überzieht sie dann mit dichtendem Firnis (Lösung von Kautschuk in Leinöl) [D. R.-Patent Nr. 679671].

Das Imprägnierbad für Gewebe nach Seymour Hermann in New York besteht aus Zapotegummi, konz. Amylazetat, Terpentinöl, einem nicht trocknenden Öl, Ölsäure und Amylacetat-Kollodium (amerikan. Patent Nr. 855708).

5. Der Imprägnierung der Gewebe mit Leim, Eiweiß oder Kasein.

Filz, wollene oder halbwollene Gewebe werden nach dem Vorschlage Christoph Muratoris und Arsène Landry in Paris dadurch verstärkt und wasserdicht gemacht, daß man sie mit einer Lösung von 100 Teilen Alaunkali, 100 Teilen tierischem oder pflanzlichem Leim, 5 Teilen Tannin und 2 Teilen kieselsaurem Natron imprägniert (D. R. Patent Nr. 7111).

Leim- und Gelatinerubrikanten macht auf den damit behandelten Geweben, Fasern und Papier die Chemische Fabrik auf Aktien (vormals E. Scheringer) in Berlin durch Einwirkung von

Google

Formaldehyd unlöslich (D. R. Patent Nr. 88114 österr. Patent Nr. 1470).

In gleicher Weise gehen August Zimmermann in London (britisches Patent Nr. 4697/1894) und Thomas Benjamin Powell in London (britisches Patent Nr. 19842/1897) vor.

Den Formaldehyd ersetzte die vorgenannte Firma indem durch andere Aldehyde, im besonderen Acetaldehyd und Akrolein (D. R. Patent Nr. 117460).

Aus mehreren Lagen wasserunlöslicher Schichten tragender Papier- und Gewebebahnen, von deren Schichten je die erste aus in Wasser unlöslichem Leim mit einem Mittel zum Geschmeidigmachen (Glyzerin, Sirup, Melasse, Fett, Öl, Kautschuk, Öl, Kautschuk u. dgl.), die zweite aus Firnis bestehen, ist der wasserdichte Stoff nach Eugen Heinzing und Rudolf Linblin Wenn zusammengesetzt (englisches Patent Nr. 8509, britisches Patent Nr. 8648/1894). Ferner haben die genannten Erfinder auch einen derartigen Stoff aus einer Gewebelage, einer Schicht unlöslichen Leimes und einer Schicht Firnis hergestellt (schweizerisches Patent Nr. 8530).

Mit zwei wasserundurchlässigen Überzügen versieht August Hennel in Leipzig bei Leobschütz (Schles.) das Gewebe. Zur Herstellung des ersten dient eine Lösung von Leim oder dgl., der event. nach Zusatz von wolframsaurem Natron mit Gerbsäure als zähe wasserunlösliche Masse ausgefällt wird. Letztere wird vor ihrem Erstarren mit Glyzerin, Sirup, Melasse, Fetten oder Ölen gut gemischt und dann auf das Gewebe aufgetragen. Zum Schluß gibt man einen Überzug von Firnis oder Lack (D. R. Patent Nr. 78918). Später verwendete Hennel zum Fällen der Leimes aus der wolframsauren Lösung Alaun, essigsaure Tonerde oder Salzsäure und setzte ihm alsdann Kautschuk, Guttapercha, bezw. deren Surrogate oder Ölkautschuk zu, wodurch der zweite Anstrich event. entbehrlich wird (D. R. Patent Nr. 80231, britisches Patent Nr. 29635/1897).

Chromgelatine oder dgl. event. einmal gleichzeitiger Benutzung von Leinöl oder Fettfirnis benützt J. Haden in Bingen (D. R. Patent Nr. 91706) zur Herstellung biegsamer, durchsichtiger und für Wasser undurchlässiger Stoffe für Vorhänge, Rouleaux, Schürzen u. dgl.

Gleichfalls (unlöslich gemachte) Gelatine verwendet Tugni (französ. Patent Nr. 118970) in dem beregten Zweck.

Ebenso geht M. Gerin vor (französisches Patent Nr. 333298).

Gelatine, Leim, Dextrin, Zucker und Bichromat oder Formaldehyd wendet M. J. Ch. F. R. Leinville (französisches Patent Nr. 298502) an. Analog ist das Verfahren von Ch. H. Contmoni (französ. Patent Nr. 410230).

Wasserundurchlässige Schweißblätter aus Gewebe stellte Dr. Wilhelm Brane in Feuerbach bei Stuttgart dadurch her, daß er die Stoffe mit Gelatinelösung, alkoholhaltiger Bimsnwachslösung und Glyzerin imprägnierte und dann oder vorher mit einem Härtungsmittel (Bichromat, Formaldehyd oder dgl.) behandelte (D. R.-Patent Nr. 10 7591).

Gelatine (Leim), Aluminiumhydrat oder Acetat, Essigsäure, Glyzerin, Kampfer, Cerezin, Paraffin, Stearin, Harz oder Gummi, Bimsstein, Terpentin, Alkohol, Kaliumbichromat oder Formaldehyd und die Substanzen, mit denen Pumicstoff (französisches Patent Nr. 356407, britischen Patent Nr. 15518/1905) Gewebe undurchdringbar macht.

Aus den jodhaltigen, Kelp genannten Meerespflanzen extrahiert Sydney Pitt in Sutton die gelatinösen Faeoie für Imprägnierungszwecke in der Weise, daß er die Pflanzen zu ungesaeuertem Wasser zermalt und dann bei 2—4 Atm. Druck der Einwirkung von Wasserdampf unterwirft (britisches Patent Nr. 20356/1898).

Gluten im Gemisch mit Glyzerin benutzt William Pennner in Baltimore zum Wasserdichtmachen der Gewebe (amerikan. Patent Nr. 671228).

Unverweslich und geruchlos sind die nach dem Verfahren des D. R. Patentes Nr. 86705 (Ignaz Bretteneld in Budapest) mit einem Eiweißstoff, einer Fettsäureverbindung oder mit Tannin oder dgl. und einer Kupferoxydammoniaklösung wasserdicht gemachten Gewebe.

Gewebe aus hydratisierter Zellulose versieht Hill mit einem Eiweißüberzug und macht letzteren in geeigneter Weise unlöslich (französ. Patent Nr. 320614).

Kenedy (in Lösung) soll bei nachfolgender Behandlung mit Formaldehyd geeignet sein, Gewebe wasserundurchdringlich zu machen (Dr. Adolf Schenfelen in Oberlenningen, britisches Patent Nr. 11795/1897 und John Ebenezer Bonfield in Finsbury, britisches Patent Nr. 1160/1901).

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

Berichte aus der Kautschukliteratur
Bearbeitet von Dr. H. Linewin in Berlin.

Pontinn, Henry C.: Britisch Guiana und Kautschuk. (Ind. Rub. World 44, 399.)
Referiert. L.

Winks, Joseph T.: Nicht-Rinchers von Plantagenkautschuk. (Ind. Rub. World 44, 413.)
Verfasser erklärt nicht gerauchterten, lufttrockenen Plantagenkautschuk für besser als geräucherten. (Ohne Index-Beweis, ist diese Behauptung zu gelten.) — Anm. d. Herausg. d. I. R. W.: L.

Akkordarbeit und Dividendenzahlung in Gummifabriken. (By a Practical Man.) (Ind. Rub. World 44, 4.) L.

Pontinn, Henry C.: Brasilien, bevorzugte Stellung für Kautschuk. (Ind. Rub. World 45, 131.) L.

Hurvy, J. C.: Eine Mexikanische Art, Castilloa zu zapfen. (Ind. Rub. World 45, 11.) L.

Synthetische Möglichkeiten. (By a Practical Man.) (Ind. Rub. World 45, 74.)
Der Verfasser behandelt nicht das Thema der Ueberschrift selbst, sondern gibt nur einen kurzen Ueberblick über den Stand der Rohgummiindustrie und der Regeneration. Der Leser kann aus diesem den Schluß ziehen, daß der Verfasser die Aussichten des synthetischen Kautschuks für nicht sehr groß erachtet. L.

Hallmann, Ing. R.: Schlauchpresse. (Ch. Ztg. 26, 9, 11, 151.)
Die Arbeit setzt sich aus illustrierten Beschreibungen einer großen Reihe von Kautschukartikeln zusammen. Die sind hier anzuführen zum Wiedergabe entziehen. L.

Binnet, Pierre: Die Maschinen für die Kautschukfabrikation. (Le C. et la C.-P. 1901, 5179.)
Hortsetzung. Lösemaschinen, Knetmaschinen, Filterpressen. L.

Dubone, André: Das Monopol der Djelutong. (Le C. et la C.-P. 1911, 5187.) L.

Vinnet, G.: Revue Brasilienne. Ueber Gewinnung und Industrielle Verwertung der verschiedenen Kautschukarten. (Le C. et la C.-P. 1911, 5911.)
Fortsetzung des dritten Kapitels. Verhalten, Veränderungen und Modifikationen des Hevea-Kautschuks. — Von Bann. Die nur Koagulation. L.

Digitized by Google

Bial, M. Die Hevea an der Elfenbeinküste. (Le C. et la G.-P. 1911, 1896, 4469 [illegible]) L.

La Calabria, Paul: Der Amazonas-Kautschuk und sein asiatischer Konkurrent. (Le C. et la G.-P. 1911, 5601, 367.) L.

Waters, C. E. and Taylor, J. H. Die Bestimmung des Gesamtschwefels in Kautschuk. (Ind. Rub. Journ. 42, 1[illegible]) Als beste Methode aus Schwefelbestimmung erscheint die Autoren der Aufschluß durch mit Brom gesättigte Salpetersäure. Auf das analytische Zahlenmaterial aus 32 Versuchsreihen kann hier nur hingewiesen werden. L.

Frank, Dr. Fritz: Ueber Plantagenkautschuk und die Einzelbedingungen, unter welche Im dessen [illegible] Verwendbarkeit von Bedeutung sind, unter spez. Berücksichtigung von Manihot und Kickxia. (Vortrag auf dem Internationalen Kautschuk-Kongreß, London.) Gl.-Ztg. 26, 50.) L.

Muskin, H. G.: Kongo-Kautschuk-Industrie. (Ind. Rub. Journ. 42, 1196.) L.

Kautschuk-Marktbericht der Kautschuk-Zentralstelle für die Kolonien. Chemisches Laboratorium für Handel und Industrie. Dr. Rob. Henriques Nachf. (Gl.-Ztg. 26, 104.) L.

Kippenberger, Prof. Dr. C. Ueber Kautschuk- und Gutta-percha-Ersatzmassen. (Z. f. ang. Chem. 24, 2099.)

Verfasser bespricht zunächst eine plastische Masse, die er selbst aus Leim (oder Leim und dergl.) mit Glycerin und Chromsäure oder Formaldehyd erhalten hat. Daneben gewinnen sich solche Produkte erst, wenn ihnen unter den genannten Produkten Albumose oder Harze, Kolophonium etc. zugesetzt war. Die Massen sollen als Bedarf von Fahrradschläuchen dienen. — Es folgen kurze Besprechungen unter Patente und Verfahren zur Erzeugung von Kautschukersatzmassen (Pudrum etc.). Allen derartigen Produkten [illegible] der Verfasser das Zeugnis aus: „Nur ein gewisser Industrien werden sich solcher Massen dauernd bedienen, jedoch mit Rücksicht auf die wenn auch langsam eintretende Angreifbarkeit im Wasser auch infolge von Minderwertigkeit [illegible] bezüglich auf Zugfestigkeit, werden diese Ersatzmassen mit dem Kautschuk und mit der Guttapercha niemals ernstlich in Konkurrenz treten können." L.

Fleury, H. de: Die Gewinnung von der Kautschukfabrikation. (Le C. et la G.-P. 1911, 5459.) Schluß.

Kaufmännische Studie. Der dritte Teil behandelt die Gewinnung selbst. L.

Vandal, G. Hevea Brasiliensis. (Le C. et la G.-P. 1911, 5682, 5612.)

Viertes Kapitel: Verluste, Veränderungen und Modifikationen am Hevea-Kautschuk während die Kaugummi. L.

Raybaud, L.: Einfluß der ultravioletten Strahlen auf Kautschuk. (Le C. et la G.-P. 1911, [illegible]336.)

Versuche mit der Quarz-Quecksilberlampe bestätigen den ungünstigen Einfluß der ultravioletten Strahlen auf Kautschuk. Gelb und Rot erweisen sich als beste Schutzfarben gegen diese Wirkung. L.

Sellig, Eugen: Einiges über Pakete. (Gl.-Ztg. 26, 214.)

Auszugsweise Wiedergabe aus dem „Jahrbuch der Kautschuk-Industrie" (Beilage zum „Gummikalender" Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin.) L.

Cockbay, Watson: Die Adsorption von Säuren durch die Kolloide von dialysiertem Hevea-Latex. (Ind. Rub. Journ. 42, 1294, 1341.)

Für den vorliegenden Fall wird der Begriff „Adsorption" folgendermaßen erklärt: Eine kolloidale Lösung besteht aus zwei Phasen, dem dünnen, dünnen Dispersionsmittel und der darin suspendierten dispersen Phase. Fügt man zu diesem soliden System eine dritte Substanz, so wird sie [illegible] gewissen Fällen an die disperse Phase konzentriert, verdichtet. Diese Erscheinung wird als Adsorption bezeichnet. — Es sollte nun beobachtet werden, ob ein derartiger Vorgang bei der Behandlung von dialysiertem Latex mit Säuren eintritt. Auf die experimentellen Angaben und die zahlenmäßigen Resultate sei nur verwiesen. Es dann aus ihnen der Schluß gezogen werden, daß die Kolloide des Hevea-Latex in der Tat Säuren adsorbieren; diese Reaktion scheint physikalischer Natur zu sein. Die Menge der gebundenen Säure hängt bis zu einem gewissen Minimum von ihrer Konzentration ab; über dieses hinaus findet auch bei steigendem Säuregehalt keine erhöhte Adsorption statt. Die adsorbierte Säure wird sehr fest gehalten und beeinflußt möglicherweise die Eigenschaften der fertigen Kautschuks. L.

Marckwald, Dr. Eduard: Stand und Aussichten des Kautschuk-Plantagenbaues in Deutsch-Ostafrika. Reisesendbriefe. (Gl.-Ztg. 26, 282, 318, 369 [illegible])

Als die Kautschukpflanzen deren Anbau in Ostafrika allein zu empfehlen ist, wird Manihot Glaziovii bezeichnet. Den wesentlichen Inhalt der Aufsätze bildet darum die Besprechung der Anzucht, Pflanzung und Anzapfung dieses Baumes, des Kaugummiers, Sammelns und Aufbereitens des Kautschuks. Den Abschluß bildet eine Betrachtung der wirtschaftlichen Bedingungen. L.

Einheitliche Methoden zur Prüfung von Gummiwaren. (Gl.-Ztg. 26, 320.)

Wiedergabe eines Rundschreibens des kgl. Material-Prüfungsamt zu Groß-Lichterfelde an die deutsche Kautschuk-Industrie. Es enthält I. den Versuchsplan zu den in Aussicht genommenen (mechanischen) Prüfungen, II. eine kurze Angabe über die Masse des benötigten Probematerials und III. einen Fragebogen an die Fabriken über ihre Produkte sowie ihre Bereitwilligkeit, Proben davon zur Untersuchung zur Verfügung zu stellen. [illegible] Unter Angabe des verwendeten Rohgummis. L.

Schidrowitz, Philipp: Die Zukunft der Jelutong. (Ind. Rud. World. 45, 109.) L.

Marsh, William M.: „Serbo Prieto", ein neuer Gutta-Gummi. (Ind. Rud. World. 45, 111.) L.

Hencke, F. H.: Afrikanischer Gras-Kautschuk. (Ind. Rub. World. 45, 131.) L.

Die Fabrikation von Kautschukwaren. (Anonym.) (Ind. Rub. Journ. 42, 1331, 1401, 1435, 1193.)

Besprechung der gesamten Fabrikation in einzelnen Kapiteln: Anlage der Fabrik im Ganzen und in Einzelheiten, Maschinen und Ausrüstung zum Weichen und Trocknen des Kautschuks, Lagerräume. (Fortsetzung folgt.) L.

Eikmann, Gerhard: Ueber Bestimmung des Gesamtschwefels im vulkanisierten Kautschuk. (Gl.-Ztg. 26, 414.)

E. Watson und H. Taylor hatten im Ind. Rub. Journ. 42, S. 1117 Methoden der Bestimmung des Gesamtschwefels besprochen und dabei auch eine Methode von Hübener für Hartkautschuk angeführt, die sich bei ihrer Prüfung nicht bewährt hat. Verfasser erklärt diese Erfahrung damit, daß er sein Verfahren gar nicht für den fraglichen Zweck (Bestimmung des Gesamtschwefels) sondern zur Bestimmung des Vulkanisationsschwefels ausgearbeitet hat. Die Kritik von W. and T. wird demnach entsprechend hinfällig. L.

Fleury, E. de: Der Kautschuk und der kolloidale Zustand der Materie. (Le C. et la G.-P. 1911, 4147.)

Die Arbeit ist eine derartige populäre Einführung in die allgemeine und in die Kolloid-Chemie mit einigen Hinweisen auf die Probleme des Kautschuks. L.

Dubosc, A. Die Harze des Djelutong-Kautschuks. (Le C. et la G.-P. 1911, 5784.)

Es hat sich gezeigt, daß das Harz des Djelutong aus zwei Bestandteilen sich zusammensetzt: einem Harz α, das mit Aceton, und einem Harz β, das mit Aether extrahierbar ist. In ihrer Zusammensetzung sind sie ebenso wie im physikalischen und chemischen Verhalten einander sehr ähnlich (Tabellarische Uebersicht im Original). Wesentlich verschieden sind Schmelzpunkt (α 80°, β 82°), β 105°) und Siedepunkt (α 195°—200°, β 280°—290°) der Substanzen. Aus den Analysenzahlen C = 81,[illegible]%, H = 12,[illegible]%, O = 1,[illegible]% leitet der Verfasser als wahrscheinlich die Formel $C_{11}H_{16}OH$ (?) ab. (Es müßte mindestens Hu oder Hu heißen!) (Gesetzt der passen Atomzahlen.) (Anm. der Ref.: Ihre Unverseifbarkeit und leichte Veresterung mit organischen Säuren läßt die Harze als ungesättigte zehnwertige (?) Alkohole erscheinen. L.

Jamalla, Henri: Die Zubereitung des Plantagenkautschuks. (Le C. et le C.-P. 1911, 579.) L.

Bial, M. Praktischer Versuch über die Pflanzung von „Hevea brasiliensis in Dahomey". (Le C. et la G.-P. 1911, 4419.) L.

H. Jaeckel: Die Verarbeitung des Zelluloids. (Die Zelluloid-Industrie.)

VIII. Polieren. Die Herrichtung der Polierstube ist kaum verschieden von der Schleiferei; auch die nötigen Scheiben stellt man auch auf die gleiche Weise her; nur benutzt man zu diesen Scheiben nicht Leinen, sondern Flanell oder andere weiche Stoffe. Unter der Scheibe sind Holz- oder Blechkasten aufgestellt, welche die beim Polieren sich von den Scheiben lösenden Fasern, Staubteilchen und dergleichen auffangen sollen. Um das Material zu polieren, stellt man sich Filzer aus Tuch- oder Pulverschleifen oder Wiener Kalk das nötige Poliermittel selbst her, während man heute dazu die fertig zu beziehenden Polierpasten benutzt. Die Schaibe sind mit dem Stein nur leicht eingerieben, indem man die Breitseite der ersteren einmal über diesen laufen läßt; nach einiger Zeit, wenn die Scheibe sich trocken anfühlt, reibt man sie von neuem an. Beim Polieren (wie beim Schleifen) muß der Arbeiter die Gegenstand hin- und herbewegen, damit er denselben nicht auf der einen Seite zu stark angreift und auf der andern dafür gar nicht. — Für bessere und feinere Artikel nimmt man zum Nachpolieren eine ganz saubere Scheibe aus weißem Flanell oder weißwaschenen Stoffen hergestellt, man poliert damit auf Hochglanz, wobei alle noch von der ersten Politur anhaftenden Fettteilchen entfernt werden.

IX. Bemalen, Färben, Bedrucken. Spielwaren, Nippesfiguren etc. werden öfters bemalt, aber nicht künstlerisch, was es bedauern ist. Man verwendet hauptsächlich in Spiritus gelöste Anilinfarben, die mittels Pinsel aufgetragen und zum Schluß mit Lack überzogen werden. Soll das Bild weiß oder bunt auf dunklem Hintergrund erscheinen, so malt man das letztere zuerst mit Lack vor, läßt diesen trocknen und färbt den Gegenstand durch Eintauchen oder Unterstreichen; darauf reibt man den Lack mit Spiritus wieder ab und hat nun das weiße Bild, das man je nach Wunsch anmalen kann. Soll das Bild weiß bleiben, so kratzt man vor dem Färben der Materie die Konturen, beispielsweise Augen, Falten der Gewänden usw. in den Lack; in die so entstandenen Lücken dringt dann die Farbe ebenfalls ein und bei der weißen Fläche treten diese Stellen farbig hervor. — Sehr ähnliche Wirkungen lassen sich auch durch Anmalen der Bilder mit Bunt-Hinterlack erzielen, die man auch mit Lack überzieht. — Gepreßte Verzierungen, Gravierungen, Ziselierungen etc. lassen sich durch nachträgliches Anmalen wirkungs-

*) Siehe I, S. 454.

Google

vollen gestalten, die Konturen dann nun bisher noch durch Ausreiben oder Ausmalen mit Gold- oder anderer Bronze verstärken und hervortreten lassen. Die Bronze ist in Dextrin oder Gummiarabikum angerührt, event. unter Zusatz von Aceton. — Als Bindemittel für die Malerei ist und die Drehscheibe und die Dreidunk zu erwähnen, auf welchem viel Mühe etc. sehr leicht durch Ringe u. dergleichen lassen. Durch Bespritzen mittelst Zweigbesen oder Anblasen mit einer vom Ende aus endlichem Spitze ausmündenden Glasröhre erhält man gesprenkelte Muster, meist in verschiedenen Farben. — Zum Bemalen benutzt man ebenfalls Aufbürsten, in Spritzen gelöst, man taucht entweder den Gegenstand in die Farbe und läßt ihn längere oder kürzere Zeit darin liegen, oder man streicht die mittelst Pinsel, Interessant immer wieder Gefärbungen heller oder dunkler nuancieren lassen. Durch Abschleifen oder stärkeres Andrücken dem Polierte lassen sich auch heller und dunklere Stellen hervorrufen; Instrumente von Elfenbein oder Nilpferdzahn dann man z. B. so bewirken, daß man der Gegenstand entsprechend braun färbt und dann die dunklen Stellen erzeugt. Sind ein Teil der Fläche weiß stehen so erreicht man dann nun dem Tunchen wieder Farbe, dann man dann später wieder mit Spritzen abwäscht. Gestreifte Muster stellt man her, indem man den Gegenstand an dem einen Ende mit der dünnen Farbe benetzt oder bestreicht und dann schnell in Spiritus taucht, dadurch so hoch die Farbe strahlenmäßig nach unten und wenn in regelmäßiger Anordnung von dunkel zu hell. Schildpatt und Bernstein gefärbte Muster erzeugt man wenn man den Gegenstand mit Öl ungleichmäßig benetzt und dann in Farbe taucht. Ist die Farbe trocken, so wird das Öl wieder abgerieben, das Material hat dann nur an den Stellen Farbe angenommen, wo kein Öl vorhanden war. Andere Färbungen, z. B. Holzimitationen und dergl., dann man durch Bemalen oder Überstreichen deutlich.

Bedrucken, z. B. Goldstreuen, bewirkt man in folgendem Weise: Der Gegenstand wird an den zu prägenden Stellen mit einem in Spiritus getauchten, aber fast trockenen Lappen abgerieben und die Stelle dann mit pulverisiertem Kreide bestreut, event. dann mit noch nur mit Wasser verdünnten und gemischten Eiweiß (nach Entfernen des Schaumes) anwenden. Dann legt man den zurechtgeschnittenen Streifen die Blattgolder auf und preßt man auf an, oder das erwärmte, an dieser am Prägekopf angebrachten — hochgeschnittenen — Stempel oder leichtem Druck eine, nach Abreiben des überflüssigen Goldes müssen sich dieselben Prägungen zeigen. — Für das farbige Bedrucken dienen das gewöhnliche Druckverfahren in Anwendung, die Farbe soll sich mit dem Material fest verbinden, nicht abgerieben und beim Druck nicht verfließen, ere besten verwendet man gewöhnliche Druckfarben, denen man Aceton beimischt oder in Ewigkeit gelöste Farben. Beim Drucken dienen es vor allem darauf an, daß nur möglichst wenig Farbe gearbeitet wird, damit dann nicht verquetscht und verschmiert und das ganze Gegenstand dadurch unscharf wird; erst, reibt man den Druck noch mit Talkum ab.

X. Metallen Prägeeisen. Von dem zu fertigenden Gegenstand wird zunächst ein genaues Modell in Holz oder Modelliermasse und durch eine Gipsform hergestellt, die wiederum als Modell für die eigentlichen Stempel dient. Bei den mehrteiligen, aus Ober- und Unterstempel bestehenden Formen müssen beide Teile sehr exakt gearbeitet sein und genau aufeinander passen; man halbiert das Wachs- oder Holzmodell genau in der Mitte und fertigt beide Teile der Gipsform besonders an. Bei den einteiligen Formen fällt das Verpassen fort, man benützt hier als Oberstempel eine gerade abgerichtete im besten polierte Stahl- oder Messingplatte. Nun den Gipsmodellen werden die eigentlichen Prägeformen hergestellt, aus Rotguß, Messing, Stahl etc. etc. Holz ist nicht dazu geeignet, da sich dasselbe beim Erwärmen verzieht, reißt und sich krümmt, abnutzt. Die Gußform muß gesäubert und dann nachgearbeitet werden; gleichzeitig werden die Ränder um das Modell in der Form so scharf aufeinandergehend nachgearbeitet, daß das Material an diesen Stellen so dünn gedrückt wird, daß es fast von dem Gegenstand abgequetscht wird, auch die Ränder an den durchbrochenen Stellen werden in dieser Weise bearbeitet. Beim Ausgießen der Form ist möglichst gleich nach der zur Herstellung des annähernd richtigen Gegenstandes benötigten Materialquantum festzustellen, ein Zuviel schadet meist mehr quetschte Prägungen und zuviel Abfall, als Zuwenig, dann noch mehr und häufigere Prägungen. Vor dem Pressen dem Material schon durch Anstreichen oder Auslegen die dunkle Farbe des Gegenstandes zu geben, ist oftmals unnötig. Form und Material müssen beim Pressen wieder sein, da sich alle Substanzteile mit in das Zelluloid hineinpressen und dann wieder durch Polieren noch durch Schleifen herausbringen sind. Zum Pressen wird die Form eine sowohl Ober- wie Unterstempel — und bei einteiligen Formen auch die Druckplatte — erwärmt und das Material ist die Warmeplatte oder in dampfendem Wasser erwärmt. Im ersteren Falle erwärmt man zwischen zwei Flanell- oder Baumwolltuppen, beim Kochen (für stärkeres Material) anzuwenden) bei um dem Pressen zu trocknen. Die Erwärmung muß vollständig, die Erweichung in allen Teilen gleichmäßig sein, ehe die Pressung vor sich gehen darf, auch die Form sind genügend hoch sein. Ist das Material in die Form gelegt, so wird letzterer unter der Presse dem Druck ausgesetzt, man benutzt am besten Schraubenpressen, bei welchen man den Druck gleichmäßiger kontrollieren kann. Man läßt die Form einige Zeit unter Druck stehen, wobei Stoffe gleichzeitig durch die Form abgekühlt wird, dann wird die Form herausgenommen und vollständig gekühlt, nach Herausnehmen der fertigen Pressung wird die Form sofort mit Seifenwasser gereinigt und ist dann wieder gebrauchsfertig. Die Pressungen wandern in die übrigen Abteilungen zum Ausgraten, Sandeln, Polieren usw. —e.

A. Jaedal Zelluloid-Adlof (Die Zelluloid-Industrie)

Zur Verwendung nunmehrigen Abfälle und Reste bei der Anfertigung der Formen (siehe Modelle dann zum Bleisen, Pressen, Biegen oder irgend einem andern Fabrikationsmittel) genau alles durchsucht werden, um nicht mehr Material als unbedingt nötig zur Herstellung der betreffenden Gegenstände zu verbrauchen. Immerhin ist Abfall bei keinem Fabrikationszweige ganz zu vermeiden, denn Adlof ist je nach den Arbeitsbedingungen verschieden. Beim Zuschneiden mittels Säge erhalten wir Sägespäne und größere oder kleinere Stückchen Abfall, beim Drehen oder Drechseln Drehspäne, beim Hobeln Hobelspäne, beim Fräsen oder Sägeschnitt ähnliche Fräspäne, auch beim Ausstanzen, Ausbrechen nur bleiben Reste übrig, ferner beim Pressen, Biegen, Ziehen, Anlöchen, Biegen etc. etc. Der Abfall ist verschieden von dem Rohmaterial, aber auch je nach Fabrikationszweig anders gestaltet, man muß daher die verschiedenen Abfallsorten getrennt zu halten, gesondert zu behandeln und aufzubewahren, auch nach der Farbe ist sorgfältig zu sortieren und transparentes, weißes, rahmweiß, elfenbeinfarbig, gelb und ganz dunkelgrünes Zelluloid zusammenzu halten. Zum Aufbewahren verwendet man am besten gut schließende Kasten aus Eisenblech.

Verwendung des Adlofs. 1. Für Leitung, die ein vorzüglichen Kleber- und Bindemittel bildet, man verwendet im besten transparenten Dreh-, Hobel- und Sägespäne (da diese eine weiche, weiche, feinige Masse liefern) und füllt eine gut verschließbare Glasflasche zur Hälfte mit Adlofs, dann gießt man bis zum Rande Aceton darüber, die Flasche wird luftdicht mit verschlossen und geschüttelt, dann stehen gelassen. 2. Umwandlung mit Siddi, Kohlen oder Pitten. Der Abfall wird nun etwas Aceton versetzt und dann in die Einfülltrichter einer Maschine, an deren anderem Ende und ein aufwärtsstehendes Mundstück befindet, eine Schnecke verschneidet und zerkleinert das Material, welches als knetbare Masse aus dem Mundstück der Mischröhre wieder herauskommt. Abfall muß fortwährend nachgefüllt werden. Man dann auch das erweichten Abfall tüchtig kneten und dann unter der Schlagradpresse oder hydraulischen Pressen zu einer dampfdichten Masse zusammenpressen. Diese Umarbeitung in den Zelluloidwarenfabriken ist nicht sehr praktisch, besser erfolgt das Umarbeiten an Rohstoff in den Rohzelluloidfabriken, die besser eingerichtet sind. 3. Für Lackfabrikation. Zelluloidlack (sog. Zaponlack) wird zu den verschiedensten Zwecken benutzt, zur Herstellung von Tauchzaponlacken wird vorzugsweise das sich rasch verflüchtigende Aceton, zu Lacken, die mittelst Pinsel aufgetragen werden, dagegen Amylacetat verwendet. Zur Erzeugung des Lackes muß gut mischen und reinem Material verwendet werden; die Rohstoffe werden miteinander gemischt und so lange gerührt (event. unter Anwendung von Wärme) bis alle gelöst sind. In größeren Lackfabriken benutzt man besonders Rührwerke.

Bücher-Besprechungen

Die Kohlenglühfäden für elektrische Glühlampen. Ihre Herstellung, Prüfung und Behandlung von **Heinrich Weber**. Elektrotechniker. — 174 S. mit 163 Abb. — Verlag von Dr. Max Jänecke in Hannover. 1907. — Preis geh. Mk. 4.20.

Während die Verwendung von Kunstseide zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht erst neuerdings einen großen Aufschwung genommen hat, benützt man chemisch präparierte Zellulose schon recht lange zur Fabrikation von Kohlenglühfäden für elektrische Glühlampen. Nachdem im Jahre 1881 Swan die Verwendung von — durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure — pergamentierten Baumwollfäden sich hatte patentieren lassen und Crookes im Jahre 1881 Lösungen von Baumwolle in Kupferoxydammoniak vorgeschlagen hatte, gelang Edmundson die Herstellung von Glühfäden aus dieser gelartigen Masse, welche beim Lösen von reiner Baumwolle in Chlorzinklauge entstehen. Wenige verwendet zuerst (1883) Lösungen von Kollodiumwolle in Äther-Alkohol. Den Ausgangspunkt der noch heute üblichen Fabrikationsmethode bildet das Verfahren von J. W. Swan in Bromley (England), Fäden aus Lösungen von Kollodiumwolle in Essig durch Spritzen oder Pressen herzustellen (D. R. P. 3029) vom 4. V. 84. Die dem ersten Swanschen Verfahren ähnliches Verfahren (Einwirkung von Schwefelsäure auf Watte) wurde längere Zeit bei Siemens & Halske praktisch ausgeführt. — Verfasser bespricht in seinem Buche (nach ausführlicher Schilderung der historischen Entwicklungsgangs) mit angebend die Flüssigkeitswiderstände- oder Nitrocellulosenlösungen, zunächst die Rohmaterialien, dann die Herstellung und Eigenschaften der Spritzmasse, das Filtrieren der gelösten Masse, und bei der Untersuchung der Masse etwas kürzer werden das Collodiumwolle, sowie die Kupferoxydammoniakzellulosen beschrieben, die heute ist wohl auch nicht zur praktischen Anwendung gelangt. — Sehr genau schildert dann Weber auf Grund umfangreicher praktischer Erfahrung das Spritzen oder Pressen der Fäden, die wichtigste Arbeit (nach der Herstellung guter Massen) ist je die Erzielung ordentlich gleicher Fäden. Die Herstellung

Digitized by Google

der Dauer, die Herstellung der Spritz- oder Fäden-Gummigebilde, die entlassenen Spritzgebilde werden gründlich und an Hand zahlreicher Abbildungen abgehandelt; dann schließt sich ein Abschnitt über das Spritzen Handbilder, Handen, Uhren. Leser werden auch die folgenden Abschnitte: Das Wurzeln der Fäden (Nitrocellulose, Celoxyd, Kupferoxydammoniakfäden), das Desinfizieren oder Bräunen der Nitrocellulosefäden, das Aufwickeln und Trocknen der Fäden besonders interessieren, zumal durch detaillierte Angaben und gute Abbildungen ein präzises Material dargebracht ist. — Es folgen der Abrollen und Messen der Fäden, dann der Bürgen und Verbinden der Fäden zum Kordelsterne; dessen wird der Glühprozesses des Kordelsterne der Fäden eingehend behandelt. Nach einer Besprechung der Erhaltung der Kohlen schließt das Buch mit einem umfangreichen Abschnitt über das Präparieren der Kohlen, welchem die Vorgänge während des Präparierens, die geschichtliche Entwicklung desselben, das moderne Präparierverfahren und die Kontrolle der Widerstände der präparierten Fäden entsteht.

Das Buch ist für den Glühlampentechniker sehr wertvoll, da es ein neues in der Literatur vernachlässigtes Gebiet behandelt; allerdings sind jetzt die Kohlenfadenlampen fast ganz durch die Metallfadenlampen verdrängt, so daß der Umfang in Anspruch genommener Interessentenkreis nicht mehr sehr groß ist. Dafür dürfte aber viele andere Kreise aus den Wissenschaften A. sehr reiche Anregung und Belehrung schöpfen und sei daher das Buch unsern Lesern wärmstens empfohlen. a

Die elektrischen Kohlenglühfadenlampen, ihre Herstellung und Prüfung von Heinrich Weber, Elektrotechniker. — 200 S. mit 146 Abb. — Verlag von Dr. Max Jänecke in Hannover 1908. — Preis geb. Mk. 7.—

Das vorliegende Buch soll die notwendige Ergänzung zu dem oben besprochenen „Die Kohlenglühfadenlampen" bilden, es soll in übersichtlicher Weise schildern, wie die vorbereiteten Kohlenfäden als Glühkörper in die bekannten Glühlampen angeordnet wird und hierauf nach weiteren verschiedenen Prozessen eine gute Lampe entsteht. Es zerfällt in folgende Abschnitte: Die geschichtliche Entwicklung der elektrischen Glühlampen, die verschiedenen Einschmelzverfahren, das moderne maschinelle amerikanische Einschmelzverfahren, das Heftigen oder Montieren der Kohlenfäden an die Elektroden, das Einschmelzen der Tellerfüße mit den Kohlen in die Glasdes Evakuieren oder Evakuieren der Lampen, das Brennen und Schmelzen der Lampen und das Kaporisieren derselben, die Reparatur defekter Glühlampen, der Photometrieren der Lampen, die Beseitigung der Kontaktschalt an die Lampen, das Putzen, Stempeln, Matttätzen, Färben und Verspiegeln der Lampen. Autor hat sich mit Erfolg bemüht, ein anschauliches Bild der Glühlampenfabrikation zu geben. Um Fachmänner von Wirklichen zu trennen und besonders die neuesten Arbeitsmethoden und Maschinen zu schildern, durch eigene Erfahrungen und gute Beziehungen in der Glühlampentechnik dürfte der Verfasser das erstrebte Ziel erreichen. -e.

Gummi-Glühkörper-Akt.-Ges. in Berlin Nr. 65.

Einen interessanten Einblick in den Betrieb einer Glühstrumpf-Fabrik (für Gasglühlicht) gewährt das von der Firma Gummi-Glühkörper A.-G. herausgegebene Album mit 21 großen Abbildungen. Wir finden darin die Gummiwerke Spritzerei, Imprägnierraum, Nähsaal, Addiermaschinen, Zylinderlagerraum, Laboratorium, Arbeitsräume, Expedition etc. etc. Die Gesellschaft, die bekanntlich mit ihren Kunstseide Glühkörpern große Erfolge erzielt, da dieselben viel ökonomischer sind als die gewöhnlichen Glühstrümpfe.

Kalender für die Gummi-Industrie und verwandte Betriebe 1912. Mit der Beilage Jahrbuch der Kautschuk-Industrie. Herausgegeben von Dr. Karl Gottlob. Verlag der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Berlin S. 61. — Preis geb. Mk. 4.40.

Während der Kalender in dem sog. Hilfsbuch eine große Anzahl von technisch und wirtschaftlich wertvollen Tabellen und Zusammenstellungen bringt, in u. auch einen größeren Aufsatz von Dr. Rambo und über die Vergiftungsgefahren und das Vorkommen von gewerblichen Vergiftungen in der Gummiwarenindustrie) enthält der Jahrbuch Berichte über Fortschritte im Jahre 1911. Zunächst schildert Dr. K. Gottlob die zur wesentlichen Fortschritte in der Chemie, dann Synthese des Kautschuks, um bei der Arbeiten von Professor Dr. Harries bezw. der Elektrolyse besonders eingehende Berücksichtigung finden; auch neuere Arbeiten über den Kautschuk Mischkauf und seine Kaufbarkeit werden referiert. — In der Jahresübersicht über die Technologie des Kautschuks sind besonders die Arbeiten referiert, welche sich mit dem Problem der Aufklärung der Vulkanisationsvorgänge befassen, ferner die Arbeiten über Kautschukderivate — Seite eingehend und verständlich werden dann die Fortschritte in der Analyse des Rohkautschuks, sowie weiterhin in der Analyse der vulkanisierten Kautschukmassen mitgeteilt, wozu sich ein Abschnitt über die neuerdings mehr in Vordergrund getretene qualitative Prüfung der Kautschukmassen und ihre Verunreinigungen anschließt. In seinem, ca. 130 Seiten umfassenden Gesamt-Jahresbericht hat Dr. Gottlob eine sehr fleißige und interessante Arbeit geliefert. — Es folgen dann noch Aufsätze von E. Seidl über die Fixierung der Gummiwaren, sowie von A. Ledrer über die Viskosität von Kautschukdispersionen als Wertbestimmung für Kautschukdispersionen. — Ein wertvoller wirtschaftlicher Aufsatz von A. Gudell über die Lage der Gummi-Industrie bildet den Schluß des Jahrbuchs, das auch noch Patentreferate und Literaturverzeichnis enthält. Der Gummi-Kalender 1912 ist wie seine Vorgänger in handlichem Format und guter Ausstattung ist, kann für alle Angehörigen der Gummi-Industrie, Theoretiker und Praktiker, bestens empfohlen werden. -e.

Die Mineral- Pflanzen- und Tierfarben. Ihre Herstellung, Verwendung, Erkennung und Erhaltung von Professor Dr. Hans Th. Bucherer. — Verlag von Veit & Co. in Leipzig. 1911. Preis Mk. 3.60, geb. Mk. 4.60.

Der Verfasser, welcher durch seine akademische Tätigkeit am Laboratorium für Farbenchemie der Dresdener Technischen Hochschule, sowie durch seine praktischen Erfahrungen als Vorstand des wissenschaftlichen Laboratoriums der Farbenfabrik von Kalle & Co. besonders berufen ist, Fernstehenden einen Einblick in das schöne und mit soviel Erfolg von Wissenschaft und Technik bearbeitete Gebiet zu geben, beschäftigt sich in seinem Buche hauptsächlich mit den Teerfarbstoffen, doch werden auch die anorganischen Farbstoffe und dem Pflanzenreich sowie die Mineralfarben zusammenfassend abgehandelt. Bei den Teerfarbstoffen kam es dem Verfasser nicht sowohl darauf an, jeden einzelnen Farbstoff bezw. Farbstoffklasse zu betrachten, als dem Leser einen großen allgemeinen Überblick zu geben, der durch seine Vielseitigkeit bewirkt, daß der Autor dem industriellen Leben nahestehe. Besonders bespricht die wirtschaftlichen und technischen Bedeutung der Teerfarbstoffe, ihre Geschichte und Ziele, dann die Ausgangsmaterialien, die Vor- und Zwischenprodukte nebst Hauptmethoden ihrer Gewinnung, die Hilfsmaterialien und Nebenbetriebe. Der Einteilung der Teerfarbstoffe nach chemischen und technischen Gesichtspunkten ist ein gedrängter Abschnitt gewidmet, ebenso der Einteilung vom Standpunkt der Verwendung. Die Methoden des Färbens sind ausführlicher besprochen, ebenso die Erkennung und Untersuchung der Farbstoffe auf der Faser, sowie die Prüfung der Farbstoffe auf Echtheit. In der Anlage finden wir 1 Bildertafel mit schematischen Darstellungen der Fabrikation von 4 Teerfarbstoffen. Gewiß den Lesern unserer Kunststoffe dürfte das gemeinverständlich und anregend geschriebene Werkchen von Prof. Bucherer sein willkommen sein. -e.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

D. R.-P. Nr. 211 683 vom 16. V. 1909. Chemische Actien-Gesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Zellulosegebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung mittels Hilfe von Erdalkalihydroxydlösungen. Es ist bekannt, Erdalkalichloridbäder zum Ausfällen von Zellulosegebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung zu benutzen, wobei man gegenüber dem früheren Verfahren zur Fällung mit Hilfe von Alkalilaugen den Vorteil einer angenehmeren Arbeitens mit einem billigeren Rohstoff erzielte. Bisher wurden indes stets verdünnte Erdalkalichloridlösungen verwendet, die aber den wesentlichen Nachteil zeigten, daß die damit ausgefällten Zellulosegebilde überhaupt nicht in größerem Maßstabe hergestellt werden konnten, weil beispielsweise der gesponnene Faden auf der Spinnwalze zusammengeklebt war. Es wurde nun festgestellt, daß dieser Übelstand durch Verwendung einer gesättigten oder fast gesättigten Erdalkalichloridlösung beseitigt werden kann, und zwar in einem solchen Maße, daß der Mehrverbrauch an Erdalkalichlorid für die Bäder gegenüber dem damit erzielten besseren Erzeugnisse gar nicht in Betracht kommt. Es wird z. B. zum perlenen Chlorkalzium eine gesättigte Lösung von etwa 31 Prozent Ca Cl₂-Gehalt hergestellt, die durch Filtrieren von den der Handelsware beigemischten Fremdkörpern getrennt wird. Diese Lösung wird dann in übliche Weise für Kupferoxydammoniakzellulosemischungen als Fällbad angewendet, und die so erhaltenen Zellulosegebilde werden durch Waschen mit Wasser und 2prozentiger Salzsäurelösung entsäuert und gereinigt. S.

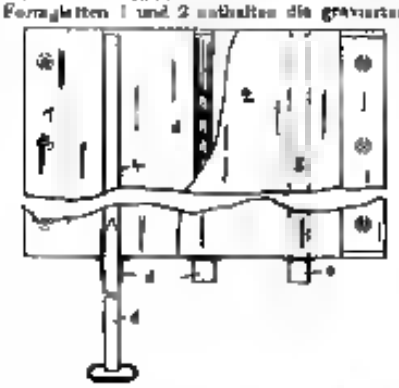
D. R. P. 211 873 vom 13. XI. 1910. Dr. A. Wedl in Danzig-Langfuhr. Verfahren zur Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel für Zellulosegarne aus mit den Dämpfen dieser Lösungsmittel beladener Luft. Die Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel für Nitrozellulose und Zellulosezester organischer Säuren erfolgt bisher so, daß die mit den Dämpfen dieser Lösungsmittel beladene Luft mit schwerer flüchtigen Absorptionsflüssigkeiten gewaschen und die Lösungsmittel dann durch Destillation abgetrieben werden. Es wurde nun gefunden, daß eine vorteilhaftere Wiedergewinnung erreichbar ist, wenn man die mit den Dämpfen und Tröpfchen der Lösungsmittel beladene Luft statt in einer Absorptionsflüssigkeit über fein verteilten festen Zellulosestoffen leitet, wo sie direkt durch Absorption zurückgehalten werden. Zweckmäßig verteilt man die absorbierende Schicht auf mehrere hintereinander geschaltete Gefäße und arbeitet nach dem Gegenstromprinzip. Die Absorption wird durch starke Kühlung der Gase und passende Kühlung gefördert. S.

Gebrauchsmuster-Patent Nr. 464 [illegible]. Thomas Gare in New Brighton (England). Verfahren zur Herstellung,

Digitized by Google

Umformung, Ausdehnung oder Zerstörung und Auflösung von Celluloid oder ähnlichen Gemenge. Das Ausgangsmaterial, bestehend aus Abfällen in Stück- oder Pulverform, wird in eine Form gebracht, deren Hohlraum die Gestalt des herzustellenden Gegenstandes entspricht und heiß stark gepreßt. Der Druck beträgt etwa 80—150 Atmosphären. Hierauf wird die geschlossene Form auf dem Gummi 20 Minuten bis 3½ Stunden auf 204 bis 216° C erhitzt, wobei die vorher angewendete Pressung aufrecht erhalten wird und sodann unter Druck abgekühlt. Hierdurch werden brauchbare Gegenstände erhalten. H

Gestaltung von Celluloidrohren Nr 85686 Firma E. Gerstenhofer in Wien. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Gegenständen aus Celluloid, Rohren aus Zelluloid oder dgl. Die Zelluloidrohre werden durch eingeführte Dorne gegen feststehende und umgebende Formen gepreßt, welche entsprechend graviert sind. Die Rohre oder die Formen mit den Rohren werden hierbei erwärmt. Die beiden Formplatten 1 und 2 enthalten die gravierten Formen 3



in diese werden Zelluloidrohre d eingeschoben, die soweit erhitzt werden, daß das Material plastisch wird. Hierauf führt man in jedes Rohr einen spitzen Dorn 5 ein, dessen Durchmesser etwas größer als der innere Durchmesser des Zelluloidrohres ist. Dadurch wird das Rohr in die Gravierungen der Form gepreßt. Nach dem Ausziehen der Dorne und Abkühlen der Formen können die Rohre aus den Formen entfernt werden. Die Rohransätze d sichern die richtige Einführung des Dornes. An Stelle von zwei Formplatten kann auch eine einzige mit zylindrischen Bohrungen versehene benutzt werden, in die besondere zweiteilige Dornen eingeschoben werden. H

Kolloidlösungen (Patentklasse 39b und h).

D. R.-P. 241911 vom 7. VII. 1909. Zusatz zum D. R.-P. 228672 vom 20. II. 1908. **Glanzfäden-Additive-Gesellschaft in Berlin.** Verfahren zur Herstellung dehnbarer Spinnlösungen für Kunstfäden oder dgl. Nach dem Hauptpatent 228671 und dem Zusatzpatent 237712 werden Kolloxylammoniakzelluloselösungen mit Kohlehydraten oder mehrwertigen Alkoholen versetzt. Wie im Hauptpatent beschrieben erfolgt bei Gegenwart der genannten organischen Stoffe die Lösung der Zellulose in Kolloxylammoniak, ohne daß eine Kühlung der Masse während ihrer Bereitung erforderlich wäre, und die so die so gewonnene Spinnmasse äußerst haltbar und indifferent gegen die Einwirkung höherer Temperaturen. Nach dem im Hauptpatent angeführten Beispiel werden die in Frage kommenden organischen Stoffe gleich nach Ansetzung der Zelluloselösung der letzteren zugefügt, worauf die Masse so lange geknetet wird, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Bei der Herstellung großer Mengen von Spinnlösung, wie der Großbetrieb es erfordert, hat sich nun diese Maßnahme nicht als praktisch erwiesen, indem so Schwierigkeiten bereitet, die Spinnmasse so schnell und so gleichmäßig mit den Kohlehydraten usw. zu versetzen, daß deren lösungsfördernde Eigenschaften voll zur Geltung kommen. Es erweist sich daher als ratsam, das Vermischen der Lösung mit den vorgeschlagenen organischen Stoffen so vorzunehmen, daß eine möglichst gleichmäßige Einwirkung der Stoffe auf die zu lösenden Spinnmasse erfolgen kann, und dieses geschieht zweckmäßig, indem die Kohlehydrate usw. bereits der angelösten Zellulose einverleibt werden oder wenigstens beim Einsetzen des Lösungsprozesses schon in der Spinnmasse vorhanden sind. Es werden z. B. 100 g Kupferoxydhydrat in 1500 ccm Wasser gelöst und 214 ccm Natronlauge von 38° Bé mit 1000 ccm Wasser verdünnt, hinzugefügt. Darauf werden 24 g Dextrin in Wasser gelöst, zugesetzt. Nun gibt man 200 g fein zerschnittene Baumwollfasern zu und trennt dann durch Filterpressen die Flüssigkeit, welche das entstandene Glucosesalz enthält, von dem Faserstoff. Der letztere enthält jetzt das Kupferoxydhydrat nebst den organischen Stoffen. Nun gibt man 1000 ccm Ammoniak von 910 spezifischem Gewicht hinzu. Auf diesem Wege wird eine gleichmäßige Verteilung der Spinnmasse mit den organischen Stoffen erzielt, so daß in kurzer Zeit eine völlig gleichmäßige und haltbare Spinnlösung entsteht. B

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr 211807 vom 18. IX. 1908 (Französisches Patent Nr 431087). **Firma Soehngen in Neuterie. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung vollständig geschlossener Hohlkugeln oder Hohlkörper Körper aus Celluloid usw.** Bei dem Verfahren wird in bekannter Weise eine Form in Gelatinemasse eingetaucht, der gewünschte Ueberzug abgezogen und die Oeffnung im Gelatinekörper geschlossen. Hierauf wird der Hohlkörper während des Trocknens um ein geringes erwärmt, so daß er infolge der Ausdehnung der im Körper befindlichen Luft ausschließt und eine vollständig regelmäßige Gestalt erhält. Die Vorrichtung besteht aus zwei Rädern a (Fig. 1) auf dem zwei Trommeln d und e drehbar befestigt sind. Die endlosen Band oder eine Kette d mit in regelmäßigen Abständen angebrachten Formen a aus Metall windet sich schraubenförmig auf die Trommeln b und c auf.

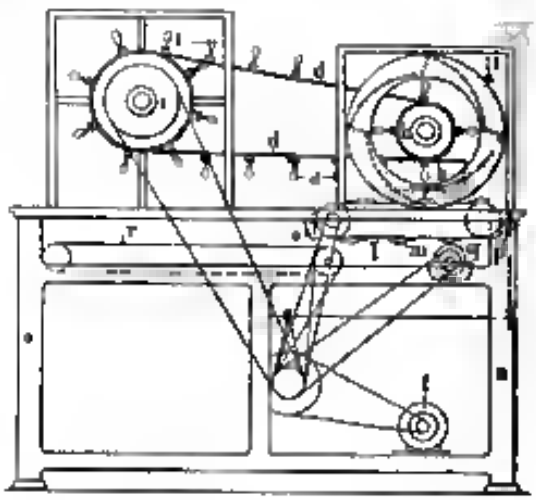


Fig. 1

die ihre Bewegung von einem Motor f erhalten. Die zylindrische Trommel b dreht sich innerhalb einer festen schraubenförmig eingeschnittenen Führung m, wodurch ein Gleiten des endlosen Bandes d parallel der Trommelachse bewirkt wird, so daß die auf diesem Bande angeordneten Formen a sich schraubenförmig auf der Trommel b fortbewegen. Eine entsprechende Führung dient dem Bande d aus Führung auf der Trommel a. Die Dornen o sind auf Hahnen derart angebracht, daß sie sich um ihre Achse drehen können. Unter der Trommel b ist ein Behälter h (Fig. 2) befestigt, der leichte Kügelchen oder Bohne enthält, die mit Leinöl getränkt sind. Der Behälter h ist in den Wege befestigt, daß die Formen a beim Zurücklegen des schraubenförmigen Weges in die Bohnenmischung eintauchen. Die Drehung um ihre eigene Achse hat zur Folge, daß sie sich durch Reibung mit einem Oelüberzug überziehen. Neben diesem Behälter d ist ein Bedälter i angebracht, der eine heiße konzentrierte Gelatinelösung enthält, in welche die Formen bei weiteren Verlauf ihres schraubenförmigen Wegs eintauchen. Das Abnehmen der Oelhohlkugeln von den Formen geschieht mittels einer Platte j (Fig. 3) die eine Scheibe j' trägt, die der Länge nach in Führungen gleiten und durch Federn j'' zusammengehalten werden. Das Ende der Formen a gelangt durch einen Spalt j' der Platte j bis zu deren Mitte also in die Mitte der Klauen j'. In diesem Augenblick wird durch irgend eine zulässige Ausrückvorrichtung ein plötzliches Senken der Platte j bewirkt, so daß die Klauen j'' die auf den Formen befindliche Gelatinehülle entfernen. Unterhalb der Klauen j'' bewegt sich ein endloses Band l (Fig. 1) das mit Transportzangen m ver-

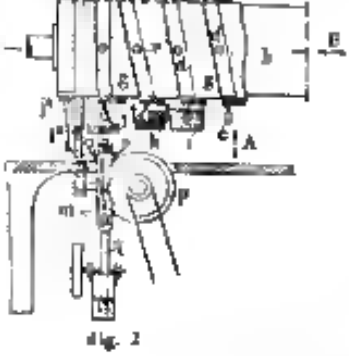


Fig. 2

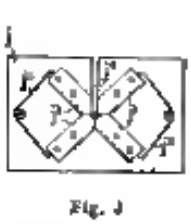


Fig. 3

Digitized by Google

stehen ist. Der ganze Vorgang spielt sich folgendermaßen ab: Während die Trommeln d und e sich drehen, durchlaufen die Formen a einen schraubenförmigen Weg und drehen sich gleichzeitig um ihre eigene Achse. Auf ihrem Wege gelangen sie aus e zu dem Behälter h, in dem sich mit einer leichten Ölüberzug versehen werden, um ein Anhaften der Gelatine an der Form zu verhindern und ist leichtes Herausgleiten der Kugeln beim Abkühlen zu gewähren. Die Formen tauchen dann in den Behälter i ein und nehmen beim Verlassen desselben eine gewisse Menge von Gelatine mit heraus, die infolge der doppelten Drehung der Formen a sich gleichmäßig an der Oberfläche ausbreitet und rasch in Form eines elastischen Hohlzylinders erhärtet. Die Formen drehen sich auf ihrem weiteren Wege um die Trommel e, wobei die Gelatine noch weiter erhärtet und gelangen schließlich auf Trommel d zurück und durch den Schlitz f¹ zu den Klauen f². In diesem Augenblick fällt das Gestell f³ an dem die Platte f befestigt ist, durch, die Klauen f² nehmen die halbfertigen Gebilde auf und lassen ein in die Aushöhlung einer der Zangen k ein, die infolge der Bewegung der Bandes l gerade in diesem Augenblick unterhalb der Klauen f² sich befinden. Die Zange m schließt sich dann sogleich wieder durch Anschlagen der Leiste m an die beiden Zapfen n. Die Abrollbahn der Kugel liegt über die Zange derart und wird auf ihrem weiteren Wege von einem Messer p abgeschnitten. Die Zange m kommt schließlich in eine Rolle q (Fig. 2), darunter in eine Lösung von hefeverdünnter Gelatine eintauchend, von der sie eine gewisse Menge in das Gelatinetropfer aufbringt, so daß das Loch in der Kugel verschlossen wird. Die beiden der Zange m anliegenden Leisten durch das Anschlagen gespritzt, wodurch die Öffnung der Zange bewirkt wird. Die fertige Kugel fällt dann auf ein endloses Band r und gelangt so durch einen Transportvorrichtung irgendwelcher Art welche die Kugel in den oberen Teil eines mit geheizten Trockenkammer, in der mehrere endlose Bänder angeordnet sind, befördert. Die Kugel wird durch diese Bänder fortbewegt, fällt von einem auf das andere und durchläuft dabei Zickzackweg. Während dieser Zeit schwellen sie durch Aufnahme der in ihr eingeschlossenen Luft an und trocknen allmählich aus. Schließlich gelangt sie vollkommen trocken aus der Kammer und wird von einem endlosen Bande hinweggetragen. H.

D. R.-Patent Nr. 241 887 vom 16. 3. 1910. Kitto Peter Bourne in Wandsbeck b. Hamburg. Verfahren zur Herstellung elastischer leichtflüssiger Massen aus Kasein. Pulverförmiges Kasein wird mit einem Gesamtfeuchtigkeitsgehalt von 20 bis 42 Prozent in der Wärme unter Stoßen in eine plastische Masse übergeführt, welche nach dem Pressen seiner trockenen harten Körper oder Formstücke gibt. Dies wird dadurch erreicht, daß auf die wenig feuchte Kaseinmasse in einer geschlossenen heizbaren Knetmaschine ein hoher Druck in der Wärme zugeführt wird. Auf 1 kg lufttrocken gemahlenes Kasein werden z. B. bei gewöhnlicher Temperatur mit 21 kg Wasser gemischt und die so erhaltene, noch durchaus körnige Mischung in einer kräftig geheizten, drehbaren Maschine unter Knetung unter diesem Druck bewirkt bis heißt, bis die Masse eine gleichmäßige Beschaffenheit angenommen hat; dieser Masse wird unter hohem Druck in der Wärme zu Platten, Stäben und Formstücken gemacht. Die so dargestellten Körper werden in bekannter Weise z. B. in Formaldehyddämpfen gehärtet und dann getrocknet. Das lufttrockene Kasein enthält 10 bis 12 Prozent Wasser. Der Zusatz von Wasser zum Kasein kann innerhalb bestimmter Grenzen schwanken; das Gewichtsgemisch an Wasser bis zu gefeuchteten, pulverförmigen Kasein, mindestens Verwendung gelangt, kann etwa 20 bis 42 Teile in 100 Teilen der Mischung betragen. Der beim Pressen erforderliche Druck ist infolge der harten Beschaffenheit des Materials ein sehr großer. Die gehärtete Masse verhält sich in ihren physikalischen Eigenschaften so wie Naturhorn. An Zusammenhalt der Masse und Elastizität übertrifft das nach diesem Verfahren erhaltene Erzeugnis bei weitem alle anderen Kaseinpräparate dieser Art. Der Kaseinmasse können leicht die verschiedensten Füllmittel, Farben und Chemikalien zugesetzt werden; diese werden vollständig gleichmäßig mit dem Kasein und Wasser verknetet. K.

D. R.-Patent Nr. 244 614 vom 25. 4. 1911. Herr H. Hamel in Berlin und Louis Meunier in Lille. Verfahren zum Kenntlichmachen des Kautschuks und ähnlicher gewonnener Mischmassen. Sowohl der Mischhaft als auch das Kneglatinemittel werden zerstäubt und die beiden Mischungen so geleitet, daß sie sich kreuzend miteinander treffen. Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende und aus der Abbildung ersichtliche Apparat wird in folgender Weise [illegible]. Dadurch daß Luft in den Apparat C gedrückt wird, dringt ein Zerstäuber der Mischhaften durch die Düse H statt, der dann nach als feiner Regen in dem Behälter B sich niederschlägt. Schließlich wird in ähnlicher Weise aus dem Kessel A einer Dampfstrahl oder einer Strahl durch das Wasser eine kalkhaltige Flüssigkeit durch die Düse 4 zerstäubt; auch B so wird sich dieser Dampf-Wasser und die Stäubchen mit dem zerstäubten Mischhaft mischen, wobei durch die Kautschukteilchen mit zum Gerinnen gebracht werden. Das Ganze fällt in den Behälter B, der das Wasser enthält, auf dessen Oberfläche der Kautschuk erdrückt muß. Hebt man nun den Deckel H ab, so kann der zweite durchlochte Boden 9, durch den die Flüssigkeit nunmehr abgeschlossen leicht abgehoben werden. Die Platte 9 wird von ihren Stützen 10, 10' genommen und auf eine kleine Bahn bequem zu getragen, durch die der Kautschuk zusammengeballt und in ein dunkles Bad verbracht und dann an der freien Luft trocknen läßt und das dadurch durch Zusammenziehen mit weiteren Mischungen in die Form einer dickeren Kugelform gebracht werden kann. Selbstverständlich kann man auch nur den Herausnehmen des Kautschuks aus dem Bad in B denselben in dem Behälter etwas erhaben und mit Wasser [illegible] das durch den im unteren Teil die Bottiche angeordneten Hahn 4 ständig [illegible] bis die Säurereaktion völlig verschwunden ist. K.

D. R.-Patent Nr. 242 466. Max Köller in Grund (Lichtenfelsen Weg). Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen, Formmassen, Kitten, Leimfibern und dergl. Einem beliebigen Material z. B. Kreide in gemahlenem Zustande wird ein gemahlener (gepulverter) Leim oder gemahlene (gepulverte) Gelatine beigemischt und das Gemisch [illegible] je nach der Verwendungszweck noch mit Beilagen weiterer Materialien. Durch dieses einfache Verfahren wird die in der Praxis vollständig neue Wirkung erzielt, daß beim Anquellen eine zähflüssige Mischung z. B. mit kaltem Wasser eine zähflüssige [illegible] Lösung der Leime oder Gelatine [illegible] ohne daß eine ein Aufquellen und nachfolgendes langsames Schmelzen (Lösen) nötig gewesen wäre. Diese Wirkung ist durch [illegible] dadurch [illegible] mehr oder weniger fein gemahlenen oder gepulverten Teilchen des Leimes (der Gelatine) durch das Füllmaterial beim [illegible] Bestandteile [illegible] getrennt, gemeinsamen [illegible] und so daß sie [illegible] während der Einwirkung des Lösungsmittels, d. h. des heißen Wassers oder dergl., auseinanderzugehen können, wodurch eine vollständige Auflösung erzielt wird. Wird zur Trennung der beim beim Gelatinetrocknen aus ein pulverförmiges Material, wie Kreide, Zement, [illegible], Holzmehl, Infusorienerde, Asbest, Sand oder dergl. oder [illegible] oder dergl. verwendet, so ist die mitunter [illegible] Lösung beim Verfahren mit Wasser oder einem anderen Lösungsmittel gemischt, so [illegible] dann, wenn sie weiteren Beimengung [illegible] oder [illegible] verdünnter oder dergleichen [illegible] die genommen werden. Die Auflösung (Pulverisierung) des Leimes (der Gelatine oder dergl.) soll möglichst fein sein, jedoch sind auch gröber gemahlene Gelatineblätter nach dem beschriebenen Verfahren leicht [illegible], während beim Leim die Lösung um so [illegible] je feiner er Mahlung gemacht wurde. Statt des Leimes oder der Gelatine oder dergl. kann [illegible] je nach dem Verwendungszweck, Leim und Gelatine oder dergl. je nur Hilfe oder in anderen Verhältnissen Verwendung finden. Um das Material oder die Masse (z. B. eine aus Sägespänen, Bleiglätte, Lipo und dem bestehende Mischung für Bilderrahmen oder sonstige Zwecke) wasserunlöslich, feuerbeständig oder dergl. zu machen oder zu härten, können die bekannten, wie [illegible] doppelchromsaures Kali, Alaun, Tonerde, Salzsäure, Borsäure entweder der trockenen Mischung beigemengt werden, oder es können auch diese Substanzen vorher in dem zur Verwendung kommenden Lösungsmittel aufgelöst worden sein. Außer den plastischen Massen dann man Leim oder Gelatine oder dergl. in ähnlicher Weise auch in Verbindung mit Leichtmetallen oder einzelnen Materialien (z. B. Lipo, Zement, Asbest) für Bildhauer- oder technische Zwecke (als Hartgips) oder zur Herstellung von Kitten (z. B. Gips und chromsaures Kali) verwenden, welche dann auch jederzeit sofort gebrauchsfertig sind. K.

D. R.-Patent Nr. 244 047. Dr. Ludwig Bernard in Aachen. Verfahren zur Herstellung elastischer Massen aus Nitro- oder Acetylcellulose. Das Verfahren betrifft die Herstellung elastischer Massen aus Nitrocellulose oder Acetylcellulose und den Kondensationsprodukten von Formaldehyd und harz- oder fettsauren primären aromatischen Basen und einer Lösung von Leim, Kasein oder Albumin. Beispielsweise dann man das harzsaure oder fettsaure Salz des aromatischen Amins mit der Nitro- oder Acetylcellulose verarbeiten und dann Formaldehyd einwirken lassen, oder aber man kann Nitro- oder Acetylcellulose in den harz- oder fettsauren Salzen der aromatischen Basen zuerst lösen, diese Lösung mit einer wässrigen Leim, Kasein oder Albumin oder Gemengen dieser Stoffe in Wasser, Glycerin, Phenol usw. emulgieren und mit dieser Emulsion Formaldehyd einwirken lassen. In letzterem Falle wirkt der Formaldehyd zunächst mit der Salzlösung des Amins so ein, daß eine Anhydroformaldehydverbindung entsteht und weiterhin unlöslicher Formaldehydleim und Albumin oder Kasein gebildet wird. Es scheint aber hierbei eine tiefergreifende Veränderung in der Knetung stattzufinden, daß durch die Vereinigung der Anhydroformaldehyd-Zellulosevesterlösung mit der Formaldehyd-Leim zum Verbindung ein elastischer Körper [illegible] und Art einer Zellulose entstanden ist. K.

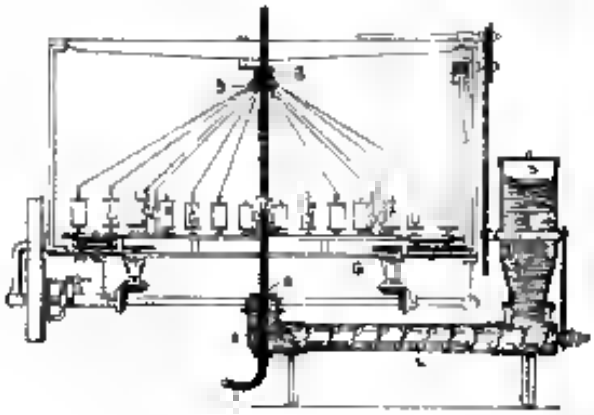
Digitized by Google

Belgisches Patent Nr. [illegible] vom 19. 1. 1926. Aktien-Gesellschaft in Wien. Verfahren zur Reinigung des Harzes aus Rohkautschuk. Der Rohgummi wird mit einer Lösung von Kresol in Aceton (oder dgl.) auf 60—100° C unter Umrühren erhitzt und der abgetrennte isolierte Kautschuk wird gepreßt und gewaschen. K.

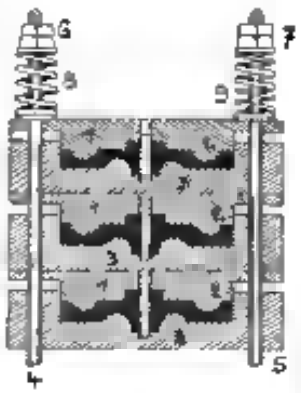
E. Französisches Patent Nr. [illegible] vom [illegible] 1926. Aktien-Gesellschaft in Wien. Verfahren zur Reinigung des Harzes aus Rohkautschuk. Behandlung wird mit Pyridinbasen (Siedepunkt 126—240° C) Wasser und Kresol (Ortho-)Kresol 5 Stunden lang auf 80—85° C erhitzt. Der abgetrennte obenauf schwimmende Kautschuk wird entfernt, gepreßt und gewaschen. K.

Belgisches Patent Nr. 9686/1910. Jules Bonnaudin & Cie. in Genf. Verfahren zur Behandlung von Kautschuk und Guttapercha, Balata u. dgl. Die Stoffe werden zwecks Reinigung in nicht gelatinierter Form geknetet und zwar in Gegenwart eines weich Harz aber nicht Kautschuk lösenden Mittels. K.

Amerikanisches Patent Nr. [illegible]902[illegible]84. Henry Zanes Cobb in Winchester (Massachusetts). Herstellung von Kautschukschläuchen. Ein Kautschukschlauch 1 das beraits mit einer Gewebeeinlage versehen sein kann wird durch eine Kammer 2 geführt, in welcher Kautschuklösung aus Behälter 3 mittels der Schnecke 4 kontinuierlich eingepreßt wird. Oben tritt der Schlauch mit einer dünnen klebrigen Schicht überzogen aus der Matrize 5 heraus und gelangt durch eine Klöppelmaschine 6 oder einen Rundstuhl, welche ihn mit einem geschlossenen schlauchförmigen Geflecht oder Gewebe umgeben. Die von den Spulen 7 abrollenden Fäden laufen an einer Matrize 8 zusammen, welche einen solchen Durchmesser besitzt, daß von der auf der Schlauchhülse 1 befindlichen Kautschukklebschicht eine geringe Menge abgestreift wird, die unterhalb der Matrize sich in einem Sammelbehälter 9 ansammelt. Da durch diesen die Fäden beim Rückzuge der Spulen um den Schlauch beständig hindurchgeführt werden, überziehen diese sich gut mit einer Kautschukschicht. Der fertige Schlauch zeigt demgemäß außen eine dichte Kautschukschicht, er wird nach dem Trocknen in der üblichen Weise vulkanisiert. H.

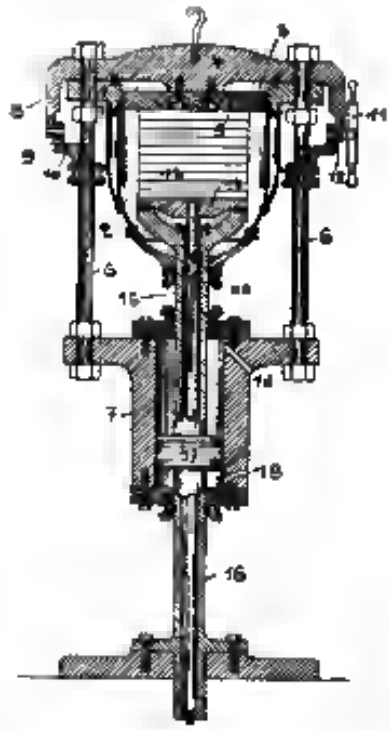


Amerikanisches Patent Nr. 1604820. Benjamin F. Remy und Frank S. Remy in Anderson (Indiana). Vulkanisierungseinrichtung. Der obere Teil der Formen besitzt einen kolbenartigen Ansatz 2, der in eine Aussparung des Unterteils 3 der Form paßt. Aus übereinander aufgebauten Formen werden durch Schrauben 4 und 5 zusammengedrehte, die oben an ihren Muttern 6—7 und den obersten Form Fäden 8, hängen. Diese Anordnung ermöglicht ein Gegeneinanderbewegen der Formteile, so daß die Form z. B. auch dann die Masse unter Druck hält, wenn eine Volumenverringerung der Masse stattfindet. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1602667. Thomas A. von in New Brighton. Vorrichtung zur Herstellung von Kautschukgegenständen aus Abfällen. Die pulverisierten Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk werden mittels eines Schneckenzuführungsrohrs der Verteilung 1a auf den zylindrischen Gehäuse 1 durch Schnecke 2 eine zylindrische Form 4 geleitet, die entgegen der Wirkung eines am Seil 5 angreifenden Gewichts von dem Gehäuse 1 abgezogen werden kann. Die Form 4 und das Gehäuse 1 sind mit Luftlöchern versehen, damit die aus dem Material herausgepreßte Luft entweichen kann. Da die Reibung der Masse an der kalten Form sehr groß ist, wird die Form in dem Maße, wie sie sich mit Kautschuk füllt, vom Gehäuse abgezogen. Hierauf verschließt man die Form an beiden Enden, zieht die Luftlöcher und erhitzt die in einem Ofen. Zur Bildung der Strange dient der Dorn 6, an Stelle der Form 4 kann auch ein Schlauch aus festem Gewebe verwendet werden, der auf dem fertigen Kautschukschlauch verbleibt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1604864. Myles P. Fillingham in Ansonia (Connecticut). Vulkanisierapparat. Der Deckelflansch 1 des Kessels 2 der Kesselpresse besitzt mehrere Vorsprünge 3, die in die Öffnung des Kessels hineinragen. Die am Deckel 4 befestigte Platte 5 hat Aussparungen, die den Vorsprüngen 3 entsprechen, so daß die Platte mit den Aussparungen und Vorsprüngen übereinander liegen, in den Kessel eingebracht werden kann, bis der Deckel sich auf den Kesselflansch 1 auflegt. Dreht man nun den Deckel, dann liegt eine Platte 5 nun unten gegen die Vorsprünge 3, so daß der Kessel verschlossen ist. In Verlängerungen 8 des Deckels 4 angeordnete Rollen 9 laufen auf darunter Bahnen 10 mittels Handrad 11 und Zahnstangentrieb 12 kann der Deckel daher leicht gedreht werden. Die Schrauben 6, welche den Deckel 4 mit dem Pressenkörper 7 verbinden, sind durch Schlitze im Deckel geführt, so daß sich bei derjenigen Stellung des Deckels, bei der sich die Vorsprünge 3 mit den Aussparungen der Platte 5 decken, eine große Öffnung anbietet, die ein Hindurchführen der Schraubenmuttern gestattet. Die Formen 13 ruhen auf einer Platte 14, die ein Kolben 15 trägt, welcher in Zylinder 16 sich dauernd bewegt, letzterer ist mit dem Kessel fest verbunden. Der Zylinder 16 besitzt einen Kolben 17, der in den beweglichen Pressenkörper 7 paßt. Zum Füllen der Formen hebt man den Deckel 4 nach entsprechender Drehung ab und läßt Druckwasser durch Kanal 18 unter den Kolben 17. Hierdurch wird der Pressenkörper 7 mit mit ihm der Kessel 2 gesenkt, so daß die Platte 14 frei liegt. Nach dem Aufstapeln der Formen 13 läßt man Druckwasser durch Kanal 19 ein und aus Kanal 18 ablaufen, wodurch der Körper 7 und Kessel 2 angehoben werden. Nunmehr bringt man den Deckel auf und läßt von neuem Wasser unter den Kolben 17, so daß der Deckel dichtig gegen die Platte 14 gepreßt wird und die Formen fest geschlossen werden. H.



Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zelluloid und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Barend (Wuppertal), Oberst Dr. Ernst Berl (Tübingen), Professor Max Bethge (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Darmstadt i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Oberst Dr. Karl Dieterich (Hellerberg Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fonlin (Berlin), Dozent Regierungsrat M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Dr. Haeries (Berlin), Professor Dr. Alwin Herzog (Graz), Professor Dr. P. W. Hirschsohn (Berlin), Direktor Julius Hübner (Mannheim), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski Posen), Professor Dr. A. Jungkunz (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Posen), Arthur E. Klie (Dortmund), Dr. Graf H. Lindberg (Berlin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Minsel (Krefeld), Dr. Carl Pfeiffer (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn N.-J.)

und einem Sonderfachlichen herausgegeben von Dr. Richard Zsigmondy (München).

15. Februar 1912 | [illegible] | 2. Jahrgang Nr. 4

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Einige Betrachtungen und Untersuchungen über lösliche Stärken.

Von Professor M. Wijnlinkin Riga.

In neuerer Zeit hat die Verwendung von sogenannten löslichen Stärken in der Technik und speziell im Textilgewerbe starke Verbreitung gefunden, weil sie ihrer Eigenschaften nach häufig gut geeignet sind, die gewöhnliche Stärke, Dextrin, Gummi, Kasein, Gelatine und Leim zu ersetzen.

Die vom technischen Standpunkt aus geschätzten Eigenschaften der löslichen Stärken sind kurz folgende: Sie gehen mit heißem Wasser Pseudolösungen, die sich — praktisch genommen — auch bei längerem Stehen nur unerheblich verändern; werden sie z. B. zur Farbflotte hinzugegeben, so bleibt die Flotte wesentlich länger dünnflüssig, als etwa beim Arbeiten mit gewöhnlichem Stärkekleister. Man erzielt mit ihnen durch gleichmäßige Imprägnierungen von Faserstoffen, während Stärkekleister sich nur auf den Oberflächen absetzt. Einmal lösl. geworden, sind sie in kaltem Wasser kaum löslich, können indessen mit heißem Wasser verhältnismäßig leicht wieder entfernt werden. Bei oberflächlichem Eintrocknen geben sie glatte, farblose und elastische Häute, die ihren Glanz nach in feuchter Luft bewahren. Ihre Hygroskopizität ist ganz gering, sie lassen sich längere Zeit ohne wesentliche Änderung der Eigenschaften verwahren; die Klebkraft ist geringer als die von gutem Dextrin und Leim.

Neben der technischen Bedeutung haben die auch theoretische Interessen zu beanspruchen, da man sie wohl für die ersten Abbauprodukte der Körper ansehen kann, aus denen sich die natürlichen Stärken zusammensetzen. Die Bezeichnung „lösliche Stärken" ist hiernach für sie streng genommen nicht mehr zulässig, man hat jedoch bisher die Bezeichnung beibehalten, weil sie eben die charakteristische Jodreaktion geben und manche Präparate dem äußeren Bilde nach vollkommen der Stärke gleichen. Man könnte sie vielleicht treffender mit Hydrostärken bezeichnen, analog der Hydratzellulosen.

Es liegen über sie eine ziemliche Zahl von Arbeiten vor, fast jeder Forscher, der sich am Stärkeproblem versuchsweise beschäftigt, hat auch die löslichen Stärken für erwähnenswert und in historischer Reihenfolge die Arbeiten von Musculus und Gruber, Compt. rend. 86, 1594; Nägeli, Lieb. Ann. 1874—173, 219; Zulkowsky, Berl. Ber. 1880—13, 1395; Lintner, Journ. f. pr. Ch. 1886—34, 378; Bondonneau, Compt. rend. 1887—105, 617; Zulkowsky, Jahrb. f. agr. Ch. 1895—633; A. Meyer, Untersuchungen über Stärkekörner, Jena 1895; Beijerinck, Cent. Bl. für Bact., 1896—2, II, 698; Syniewsky, Berl. Ber. 1897—30, 2415 und 1898—31, 1792; Windisch, Berl. Ber. 1897—30, 2108; Syniewsky, Ann. d. Ch. 1902—324, 201; Maquenne, Bull. d. l. Soc. chem. 1906—3, 35; E. Fouard, Compt. rend. 1908—147, 931 und 146, 978 und E. Fouard 1909, Compt. rend. 148, 507; Tanret, Compt. rend. 1909—148, 1775 und Tanret, Bull. d. l. Soc. Ch. 1909—5, 902.

Zu einer Einigung der Ansichten über die Natur der lösl. Stärken haben die bisherigen Arbeiten nicht geführt, es besteht noch keine Übereinstimmung darüber, welche Stärken Abbauprodukte noch als lösliche Stärken benannt werden sollen.

Manche beanspruchen den Namen für alle aus Stärke gewonnenen Substanzen, die in heißem Wasser löslich sind, die blaue Jodreaktion geben und Fehlingsche Lösung nicht reduzieren, andere bewilligen die Bezeichnung nur [illegible] die nur Stärken ohne Veränderung ihres Molekulargewichts gewonnen wurden, d. h. durch einfache Überführung eines einfachen Körpers in eine kolloid lösliche Modifikation. Nach dem vorliegenden Untersuchungsmaterial wird es wohl zweckmäßig sein, die Bezeichnung lösl. Stärken in dem bisher üblichen Sinn für Praxis und Technik beizubehalten; vom wissenschaftlichen Standpunkt aus wird man gut tun, noch unter dem Begriff „lösl. Stärken" überhaupt keinen einheitlichen Körper vorzustellen. Sie ist wahrscheinlich noch weit weniger homogen zusammengesetzt als die natürliche Stärke, als gibt auch derjenige keine homogene Lösungen. Fouard filtrierte z. B. lösliche Stärken durch Kollodiummembranen und erhielt immer einen kolloid Rückstand, die ärmer an Salzen war als das Filtrat. Bei fraktionierter Filtration durch verschieden bereitete Kollodiummembranen erhält man Filtrate von verschiedenen Drehungsvermögen. Jede lösliche Stärke muß wohl für die Ge

misch eingesehen werden, in dem ein Bestandteil vorherrschend ist.

Parallel mit den wissenschaftlichen Untersuchungen neuerer Zeit geht die Ausarbeitung von technischen Verfahren zur Herstellung von löslichen Stärken. Es sind in neuerer Zeit wohl reichlich 50 Verfahren patentiert worden, nach denen mehr oder weniger brauchbare Produkte hergestellt werden können und die fortdauernde Arbeit in dieser Richtung läßt vermuten, einmal, daß in der Technik lebhafte Nachfrage nach löslichen Stärken besteht, und weiter, daß zur Zeit wohl noch keine der angewandten Methoden völlig befriedigt.

Es erschien nicht ohne Interesse, noch den verschiedenen charakteristischen Verfahren lösliche Stärken herzustellen und die möglichst sorgfältig bereiteten Präparate miteinander nach einigen chemischen und physikalischen Eigenschaften zu vergleichen.

Die löslichen Stärken werden im allgemeinen nach vier prinzipiell unterschiedlichen Verfahren hergestellt:

I. Durch Behandlung natürlicher Stärke mit anorganischen oder organischen Säuren. Angewandt werden trockene, flüssige und gasförmige Säuren, gearbeitet wird mit verdünnten und konzentrierten bei niedrigen und höheren Temperaturen. Man nimmt an, daß hierbei die ungemein feinen Zellen loschhäutchen gelöst werden, die die Trichiten umspannen, wonach die Nägeligen Stärken — ohne tiefere Veränderungen zu erfahren — in eine lösliche Form übergeführt wird. Ähnlich wirken die Säuren erheblich überhitzter Wasser zu wirken.

II. Behandlung der natürlichen Stärke mit Alkalien. Die Arbeitsausführung mit ihren Varianten ist ähnlich wie bei I und erklärt man sich den Verlauf ebenso wie bei dem Arbeiten mit Säuren. Dabei entstehen nicht meist Alkalistärkeverbindungen, die nachher mit Säuren gespalten zu werden.

III. Behandlung der Stärke mit oxydierenden Mitteln wie Cl, $KMnO_4$, Peroxyden und Persalzen. Man erhält hierbei wahrscheinlich verschiedene Oxycellulosen und Oxystärken.

IV. Herstellung von löslichen und klebenden Stärkeprodukten mit Hilfe von Eisessig, Naphthalinsulfonsäuren und anderen Mitteln.

Zu I. Typische Arbeitsmethoden mit saueren Reagenzien beschreiben die Deutsch. Reichspat. 119255, 137330, 168980, 180830, 200143, 214744, 169948. Man hat hier recht alle denkbaren Varianten durchprobiert, ohne wie es scheint zu einem technisch vollkommen befriedigenden Resultat gelangt zu sein. Allbekannt ist die Anwendung von 7—8% iger Säuren bei Zimmertemperatur während 6—8 Tagen. Arbeitet man bei 50—55°, so erreicht man die Umwandlung auch mit 1—3% iger Säure in kürzerer Frist. Es genügt aber auch schon ein bloß einstündiges Behandeln mit 0,1% iger HCl bei 30°, wenn das leicht ausgewaschene Produkt nachher 8—10 Tage bei 46° — oder 1 Stunde bei 100—110° getrocknet wird (Fromborn). Mit konz. Säuren erhält man natürlich die Umwandlung schon bei niedriger Temperatur erheblich schneller. Den sauren Verfahren haftet der wesentliche Mangel an, daß die Stärke nach her auf säurefrei ausgewaschen, geschleudert und getrocknet werden muß, die Präparate werden dadurch teuer. Diesen Umständen suchte man durch Benutzung von trockenen Säuren — Oxalsäure, Salicylsäure, Weinsäure und Borsäure — von flüchtigen Säuren wie Ameisensäure, SO_2 und Essigsäure oder ferner endlich von sauren Salzen zu vermeiden.

Nach Durchprüfung der verschiedenen Verfahren zeigte es sich, daß man im Laboratorium gute und gleichmäßige Präparate nur mit verdünnten Mineralsäuren bei niedriger Temperatur erhalten kann. Sie sind in trockenem Zustande sehr lange gut haltbar, lösen sich recht klar und halten sich in 5% iger Lösung mehrere Tage ohne nennenswerte Ausflockungen. Die Ausflockungen sind anfangs beim Erwärmen leicht löslich, nach 1—2 Monaten werden sie teilweise unlöslich. Bereits nach dieser milden Behandlungsweise finden sich im Waschwasser reduzierende Substanzen, gewisse Bestandteile der Stärke scheinen sehr leicht hydrolisierbar. Der Aschegehalt der löslichen Stärke betrug im Mittel 50% von der Ausgangsstärke. 100 g trockene Stärke gaben nur — ungefähr die Ausbeute — 97,5 lösliche Stärke. Bei höheren Temperaturen und beim Arbeiten mit konzentrierten Säuren bilden sich nicht unerhebliche Mengen von Dextrinen und Zuckern, die dadurch verursachten Verluste nehmen vom praktischen Standpunkt aus, der Zeitersparnis doch nicht zu entsprechen.

Beachtenswert scheint die Verwendung von H_2SiF_6. Ich setzte die Stärke mit ca. 3% iger Säure gehörig vermischt und dann bei 70—72° 3 Stunden erwärmt in Form von kleinen lustigen Pyramidchen. Es zeigte sich, daß nahezu lösliche Stärke sehr viel von den höheren (violetten) Dextrinen gebildet wurden, war neben wenig Zucker.

Mit trockenen Gemischen von Stärke und Säuren und ebenso mit flüchtigen Säuren vermochte ich im Laboratorium gut lösliche Produkte nicht zu erhalten. Ein Teil der Stärke entzieht sich bei diesem Verfahren der Einwirkung der Säuren, während andererseits doch auch schon Dextrine und Zucker entstanden. Da für meine weiteren Untersuchungen nur die Präparate in Betracht kamen, die noch bei mindestens 2% noch klar filtrieren ließen — geringe verunreinigte Stärkemengen aber alles Filtrieren in kurzer Zeit unmöglich machen, so wurden sie nicht weiter untersucht.

Die für weitere Untersuchung geeigneten Präparate wurden sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, durch Behandeln mit Alkohol während längerer Zeit möglichst entwässert, mit Äther ausgezogen und im Vakuum getrocknet. Es wurden zuerst ermittelt: Refraktion mittels des Eintauchrefraktometers (= R. W.), Drehungsvermögen, Löslichkeit und das Verhalten gegen verdünnte Jodlösung. Die folgenden Zahlen können wissenschaftlichen Genauigkeit für sich nicht beanspruchen. Sie wurden an ziemlich verdünnten Lösungen ermittelt, und auf eine bestimmte Konzentration umgerechnet unter der Annahme, daß Refraktion und Drehung der Konzentration proportional seien, was je nicht genau zutrifft. Die folgenden Zahlen haben somit allgemein nur einen Vergleichswert.

	Lösliche Stärke mit	R. W. in 10%-Lsg.	n_D	Löslichk. in 100 aq
1.	HCl — bei gewöhnl. Temp.	37,5	196—200	6
2.	CH_3COOH unter Druck	37,2	185—190	4
3.	2% HSO_4 bei 60—65°	39,2	170—186	12
4.	H_2SiF_6 bei 70—75°	37,3	190—195	20
5.	CH_3O bei 100—106°	39,0	197	5
	Ausgangsstärke	38,1	200—204	0

Die bei niedrigeren Temperaturen gewonnenen Stärken sind deutlich weniger löslich. Sie geben mit Jod sofort blaue Färbungen, während die bei höheren Temperaturen hergestellten zunächst schwach violette Töne geben, die erst bei weiterem Jodzusatz in blau übergehen. Es verbleiben offenbar in den letzteren Präparaten trotz ausgiebigen Waschens höhere Dextrine, die wohl auch mit die höhere Löslichkeit begünstigen.

Beim Eintrocknen von Lösungen geben die mit Säuren hergestellten Stärken linsenähnliche Häute mit kaum sichtbarer Körnung; die meisten geben bei 70—80° verhältnismäßig klare Lösungen (scheinbare).

Behandelt man Stärke mit Alkalien, so erhält man Produkte, die bereits mit kaltem Wasser klebrige Gallerte geben, die beim Erwärmen dünnflüssig werden.

Digitized by Google

Charakteristische alkalische Verfahren beschreiben die D. R. P. 157895, 158801, 166259, 180830 und 223301.

Bekanntlich gibt Stärke beim Verreiben mit NaOH oder KOH Lösung äußerst zähe Kleister, die beim Erhitzen flüssig und filtrierbar werden. Nach Neutralisieren mit Essigsäure kann man mit Alkohol oder $MgSO_4$ die löslichen Stärke ausgefällt werden; durch mehrfaches Wiederauflösen und Fällen läßt sich ein ziemlich reines Präparat herstellen. Für die Praxis sind derartige Verfahren aus verständlichen Gründen unverwendbar.

Um die äußerst lästige Verkleisterung zu vermeiden, wird die Stärke nach neueren Verfahren in Alkohol, Azeton, wasserunlöslichen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten oder Salzlösungen ($NaSO_4$) eingeweicht und danach mit Alkalien NaOH, KOH oder NH_3 behandelt. In diesem Falle kommt es gewöhnlich nicht zur Kleisterbildung, man erhält nicht klebende, sondern krümlige oder flockige Massen. Nach Neutralisation mit Essigsäure und Abziehen der überstehenden Flüssigkeit sind die so bereiteten löslichen Stärken direkt verwendbar. Sollen sie länger Zeit gut bleiben, so müssen sie natürlich getrocknet sein. Beachtenswert scheint das Verfahren mit NH_3. Stärke wird mit 2% NH_3 gleichmäßig netzbreiig und rasch auf heiß rotierenden Walzen getrocknet. Man soll so ein Präparat erhalten, das in kaltem Wasser einen gleichmäßigen guten Kleister gibt. Eigene Kontrollen konnten im Laboratorium nicht eingeschlagen werden, doch kann man vermuten, daß das Resultat nicht ganz befriedigend sein wird, analog dem beim Arbeiten mit flüchtigen Säuren.

Vorzüge der Arbeiten mit Alkalien sind Vermeidung der Verzuckerung und Dextrinbildung bei den üblichen Temperaturen und Konzentrationen und gute Klebkraft der Präparate.

Als Nachteile können gelten: die höheren Herstellungskosten und der Umstand, daß sie stets etwas Mineral-Salze enthalten, was nicht immer erwünscht. Ein Auswaschen der Salze mit Wasser verbietet sich wegen der schnell eintretenden Verkleisterung. Wehrlich und Hilden sich bei diesen Verfahren (ausgenommen bei Benutzung von NH_3) zunächst Alkali-Stärken, die beim Neutralisieren in einfachere lösliche Komplexe zerfallen. Der Aschegehalt der Alkali-Stärken war stets höher als der der Ausgangsstärke.

Untersucht wurden genauer folgende Präparate:

1. Stärke wurde in lauwarmem Wasser gelöst und mit Alkohol wiederausgefällt.
2. Stärke wurde mit NaOH in Gegenwart von CCl_4 behandelt und mit CH_3COOH regeneriert.
3. Die lösliche Stärke wurde nach Methode „Wrebewsky" hergestellt. Die Untersuchung der Präparate ergab:

1.	R.W. in 10% Lsg.	40,0	°	197	Lösikt.	4	in 100 H_2O
2.	„	39,0	„	194	„	6	„
3.	„	38,4	„	200	„	5	„

Es sei hier bemerkt, daß wirklich konstante Werte kaum zu heben sind, indem nach jedesmaligem Nachlösen und Ausfällen zwecks Gewinnung reinerer Präparate die Zahlen immer etwas kleiner ausfallen. Es wurden weiter versucht, die Stärke mit unverflüssigenden Diastasen löslich zu machen und mit Alkohol zu reinigen, neueren, doch gelang es mir bisher nicht auf diese Art ein genügend reines Präparat zu bekommen, weil aus der Diastase-Lösung durch Alkohol Eiweißkörper mitausgefällt wurden, die bei weiteren Untersuchungen stören.

III. Besondere Beachtung schenkt man neuerdings wieder den Oxydationsverfahren. Man benützte früher $KMnO_4$, meist in Gegenwart von HCl, feinen Chlorgas (bei höheren Temperaturen), weiterhin Superoxyden, Hypochloriten, Permanganaten, Perboraten und Persulfate. Man machte die Reaktionen in trockenen Mischungen oder bei Gegenwart von Wasser und Katalysatoren wie $FeCl_3$ und konnte in der Regel ein Auswaschen der Salze nicht umgehen. Von den hierher gehörenden Patenten erwähne die Nr. 114978, 130401, 134301, 156148, 168980, 199753, 217335 und 227206.

Im Laboratorium konnte nach diesen Verfahren ein gleichmäßiges Präparat nicht erhalten werden. Bei niedriger Temperatur blieb ein Teil Stärke unverändert, bei höheren Temperaturen und Gegenwart von Säuren erhält man wieder eine Gemische von löslicher Stärke und bis zu Dextrinen. Interessant ist das Verfahren 227606. Stärke wird mit 1,5 Teilen ca. 3% Salz- oder Schwefelsäure aufgeschlämmt und in Gegenwart von Katalysatoren wie Fe, Cu, Co, oder Ni-Salzen bei 40—50° so lange bei guter Durchmischung durchlüftet, bis eine angewendete Probe auch löslich wurde.

Für die Praxis scheint die Methode brauchbar, obwohl auch hier Körper-Gemische entstehen, die für meine Untersuchungen ungeeignet waren. Man kann die Bestandteile wohl trennen durch fraktioniertes Lösen in Alkohol verschiedener Konzentration und darauffolgendes Ausfällen mit reinem Alkohol, doch gingen diese Untersuchungen bereits aus dem Rahmen meiner Arbeit heraus.

Das unbefriedigende Ergebnis der Oxydationsmethoden war für mich um so betrüblicher, weil die bisherigen Resultate in Bezug auf die gehegten Erwartungen eine neue Enttäuschung gebracht hatten. Ich hatte erwartet, daß die am wenigsten angegriffene Stärke die größte Drehung und die am weitesten abgebaute die stärkste Reduktion zeigen würde, d. h., daß eine bestimmte Beziehung sich ergeben würde zwischen der Reduktion und Polarisation. Das scheint nach meinen Resultaten nun nicht zuzutreffen. Mehrfach war die Drehung konstant, während die Reduktionswerte ziemlich erheblich abwanderten und umgekehrt. Versucht man durch wiederholtes Lösen und Ausfällen die Präparate zu reinigen — es wird die Sache erheblich verwickelter, da man immer wieder neue — von den höheren abweichende — Werte erhält, ohne irgendwelch zu einem Ruhepunkt zu kommen. Ähnlich verwickelt sind auch die Zahlen über die Löslichkeit. Die in die Anleitung aufgenommenen Werte beziehen sich auf 17,5°, wobei die Konzentration wiederum mit Hilfe des Refraktometers ermittelt wurde.

Es ist nun möglich, daß die Resultate wesentlich beeinflußt werden von den Mineralbestandteilen der Stärke, die sicher verschieden durch die Arbeitsmethoden verändert und ausgezogen werden. Wasser wird sie wohl wenig angreifen, von Säuren läßt sich eine teilweise Extraktion erwerben, und Alkalien werden etwa die primären Phosphate in normale überführen bei gleichzeitiger teilweiser Lösung und Auflösung. Zieht man die Einflüsse in Erwägung, so werden die Reduktionswerte etwas verständlicher, und ihre Berücksichtigung erscheint erleichtert, wenn man die Rolle berücksichtigt, die die verschiedenen Elektrolyte bei der Rückbildung der löslichen Stärken spielen.

Zu erwähnen wäre noch die innere Charakteristik konzentrierter Lösungen. Die mit Säuren hergestellten Präparate geben Lösungen von geringer Zähigkeit, während die mit Alkali hergestellten eine Indexzahl haben, die auch größere Klebekraft haben.

Ich suchte mich nun weiter mit Hilfe von Stärkeverbindungen besser zu orientieren und wählte hierzu die Na-Stärkeverbindung, als unhaltbar, leicht herstellbar und gut löslich. Von den verschiedenen Präparaten löslicher Stärke wurden bei 70—75° 5% Lösungen gemischt, und bei 40—50° mit 10—20%iger NaOH in Reaktion gebracht. Die angewandten NaOH-Mengen variierten zwischen 10 und 60% vom Gewicht der Stärke, die Reaktionsdauer war eine

Digitized by Google

halbe Stunde. Aus den abgekühlten Lösungen wurde die Na-Stärke ausgefällt und mit Alkohol und Aether systematisch entwässert und im Vakuum getrocknet.

Die Körper sind empfindlich gegen CO_2 und werden durch Wasser auch bei niedriger Temperatur teilweise hydrolytisch gespalten. Letzterer Umstand erschwert ungemein ihre Reindarstellung. Man kann das wohl zum Teil verhindern durch Wiederauflösen in alkoholischer Natronlauge geeigneter Konzentration, doch wird damit das Filtrieren äußerst unbequem, ohne daß zugleich Gewähr geboten wäre betreffend die Reinheit des Produktes. Die weiterhin untersuchten Präparate können somit nur für annähernd rein gelten.

Bei der Bestimmung des Na-Gehaltes der Verbindungen zeigte sich nun folgendes: Für die mit Wasser verflüssigten Stärke erhält man ziemlich unabhängig von der zugegebenen NaOH-Menge eine Natron-Stärke mit 3,4—3,7 % Na.

Die mit kalten Säuren behandelten Stärken geben Verbindungen mit 5,4—5,9 % Na — offenbar Gemische von 3,5 und 6,6 % Na-Stärke und bei direkter Einwirkung von NaOH auf in CCl_4 suspendierte Stärke erhält man je nach Menge und Konzentration der angewandten NaOH 6,6—9,3 und 12—13 %ige Na-Stärkeverbindungen. Die Körper mit wenig Na sind sehr leicht und voluminös und die mit mehr Na verhältnismäßig schwer.

Die folgenden Zahlen sind Mittelwerte einer größeren Reihe von Versuchen und erlauben wohl den Schluß, daß es mehrere Na-Stärkeverbindungen gibt und die weitere Annahme, daß die wenigen aufgespaltenen Stärken die Körper mit weniger Na und die weiter zerfallenen die an Na reicheren Verbindungen geben. Freilich besteht die Möglichkeit, daß es nicht wahre Na-Stärken sind, sondern Körper, die Na mechanisch durch Adsorption zurückhalten. Es wird versucht werden, das Na durch andere Elemente zu ersetzen.

Die mit überhitztem Wasser bereitete löslichen Stärke könnte hiernach gewissermaßen als die best konservierte angesehen werden, es folgen dann die mit Diastase verflüssigten, durch Säuren hergestellten und schließlich die durch Alkalien erkalteten. Bei der Untersuchung nach den früher erwähnten Eigenschaften hin wurden folgende Mittelwerte erhalten:

Für die Stärke mit	R. W. 10%-Lösg.	n_D	Formel etwa
3,6% Na	38,5—39,5	141	$[(C_6H_{10}O_5)_6Na]_n$
5,5 „	43,0—44,0	145	$[(C_6H_{10}O_5Na)_2]_n$
9,6 „	43,8—44,4	142	$(C_6H_{10}O_5NaH)_n$
12,5 „	46,5—46,8	111	$[(C_6H_{10}O_5Na)_2]_n$

Ich habe nur erlaubt, entsprechende Formeln hinzuzudenken, obgleich eine Anwendung molekulartheoretischer Betrachtung auf Stärken nicht recht zulässig ist.

Hier wurden die Untersuchungen zunächst wegen Zeitmangels abgebrochen, fortgesetzt werden Versuche über Tauglichkeit löslicher Stärken als plastische Massen.

Wenn meine Versuche zu keinerlei sicheren, brauchbaren Ergebnissen geführt haben, so liegt das wohl zum großen Teil in der Natur des Ausgangsmaterials begründet. Das Studium der oxy. Stärke hat bisher trotz großer aufgewandter Arbeit zu keinerlei sicheren Resultaten geführt, fast jeder Forscher hat zu den bestehenden Ansichten eine neue hinzugefügt. Die allgemeine Definition, wonach die Stärke ein Komplex verschiedener Kondensationsprodukte von Maltosanen und Glucosen mit wechselndem Gehalt von Mineralsubstanzen sei, charakterisiert bestens ihre Unheitlichkeit.

Wenn nun das Ausgangsmaterial zur Gewinnung löslicher Stärken eine komplizierte Substanz ist, so kann man von der Einwirkung verschiedener Agentien — solange man nicht auf Endprodukte hinarbeitet — nicht gut etwas wieder mit Körpergemische erwarten, in denen freilich ein Körper so weit überwiegen mag, daß er dem ganzen System seinen Charakter aufprägt.

Zelluloseazetate und andere organische Säureester der Zellulose.

Von E. J. Fischer. (Schluß.)

B. Patentliste.

Pat.-Nr.	Anmeldung erfolgt	Patentinhaber	Patentanspruch	Kurze Inhaltsangaben der Patente
243 545	1896	Cross und Bevan	Herstellung von Zelluloseestern.	
280 248 u. Zus.-P.	1898 1898	Graf Henckel-Donnersmarck	Herstellung von Zelluloseacetatestersäure	
292 520	1899	Cross	Herstellung von Zelluloseacetatestersäure	
306 200	1901	Stähler	Darstellung einer acetylierten Hydrozellulose.	
316 500	1901	L. Landsberg	Herstellung von Zelluloseazetat.	Als Kondensationsmittel bei der Azetylierung dienen die verschiedenen Phosphorsäuren.
317 007	1901	Fr. Bayer & Co.	„ „	Bei Zimmerwärme wird mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure auf 40—50° erhitzt. Es wird eine alkoholhaltige Azetylzellulose erhalten.
317 008	1901	Soc. anonyme des Produits Fr. Bayer & Co.	Herstellung zellulosehaltiger Materialien u. photographischer Filme.	Hierzu dient eine Lösung von Azetylzellulose und Kampfer in Chloroform oder Eisessig
319 724	1902	L. Lederer	Herstellung von Zelluloseazetat.	Zelluloseazetat wird in Phenol, Chloralhydrat etc., mit oder ohne Zusatz von Terpentin, Kampfer usw., oder von Metallsalzen oder -oxyden, gelöst.
319 848	1902	„ „	„ „	Zellulose wird mit geringer Menge Schwefelsäure enthaltendem Eisessig auf 80° erhitzt, abgetötet, und zu dem so erhaltenen Hydrozellulosegemisch etwas Essigsäureanhydrid zugesetzt
320 884	1902	„ „	Oberflächliche Azetylierung der Zellulose.	
321 121	1902	Schwarber und Morane	Zellulosehaltiges Produkt.	Aus Mischungen von Nitrozellulose und Azetylzellulose erhaltenes Produkt.

Pat.-No	Schutzfrist erlischt am	Patentinhaber	Patentitel	Kurze Inhaltsangabe des Patents
334 862	1903	Little, Walker und Mork	Gewinnung von Säureestern der Zellulose.	Als Kondensationsmittel bei der Azetylierung der Zellulose kleine Phenolsulfosäure und phenolsulfosaures Natrium, auch Naphtholsulfosäure.
330 716	1903	L. Lederer	Herstellung gefärbter Gegenstände aus Azetylzellulose.	Zelluloseazetatlösungen treten in eine die Azetylzellulose zum Erstarren bringende Flüssigkeit.
341 007	1904	Société anonyme des Produits Frèd. Bayer & Co.	Neues Druckverfahren.	Bestehl in der Anwendung nach Franz. Pat. 317 007 hergest. alkohollöslicher Zelluloseazetate als Ersatz für Verdickungs-, bezw. Fixierungsmittel (z. B. Albumin, Gummi, Stärke etc.)
348 764	1904	Chemische Fabrik Flora	Direkte Umwandlung von Baumwolle oder Zellulose in Zelluloseazetate.	
347 906	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Azetylieren von Zellulose.	Es wird Essigsäureanhydrid neben Azetylchlorid benutzt in Gegenwart von Schwefelsäure, Phosphorsäure oder organischen Sulfosäuren neben indifferenten Flüssigkeiten, welche das Lösen der Azetylzellulose verhindern (z. B. Benzin, Aether
352 897	1906	L. Lederer	Herstellung von Lacken und Firnissen	
353 292	1906	C. Chatellineau und R. Fleury	Plastische formbeständige Masse zur Erzeugung von Film etc	Behandeln zum Kneten mit einem Phenol mit Zusatz von Nitrozellulose oder Azetylzellulose, er. auch mit Zusatz von Kampfer
358 879	1908	G. W. Miles	Herstellung v. Zellulosederivaten.	
362 721	1906	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation	Verfahren zum Färben v. Fäden u. Geweben aus Zelluloseazetat.	
363 738	1906	" "	Darstellung von Zelluloseestern für Filmzwecke	Die Veresterung der Zellulose erfolgt durch Essigsäureanhydrid oder andere Säureanhydride in Gegenwart von Chloressigsäuren.
368 766	1906	L. Lederer	Herstellung v. gemischten Zelluloseestern und künstlicher Seide	Nitrozellulose wird durch Säurechloride oder Anhydride in die entsprechenden Ester übergeführt.
369 128	1906	Knoll & Co.	Darstellung neuer Derivate der Zellulose	
371 356	1906	L. Lederer	Abscheiden gemischter Zelluloseester aus ihren Lösungen.	Nitrozellulose dient Tetrachlorkohlenstoff
371 357	1906	" "	Konservieren u. Verwenden azetylierter Zelluloselösungen.	Die schädliche Wirkung des Koagulationsmittels wird durch Zusatz von basischen Substanzen oder neutralen Stoffen aufgehoben.
371 358	1906	" "	Photographische Emulsionen.	
371 447	1906	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darstellung neuer Zelluloseazetylderivate.	Azetonlösliche Produkte werden erhalten, wenn chlorierte alkohol. Tri- oder Tetraazetylzellulose mit Mineral- oder organischen Säuren behandelt werden.
371 904	1907	Knoll & Co.	Herstellung von Säureestern der Zellulose oder verwandter Substanzen.	Als Kondensationsmittel bei der Azetylierung dienen einbasische Mineralsäuren oder neutrale Salze (z. B. Salzsäure bezw. Ferrosulfat.)
372 870	1907	L. Lederer	Darstellung von Zelluloseestern.	Die Azetylierung wird bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen.
374 262	1907	J. P. Bemberg Akt.-Ges.	Darstellung von Zelluloseformiat.	Zellulose wird in Gegenwart wasserentziehender Säuren z. B. Schwefelsäure oder gasförmiger Salzsäure, mit Ameisensäure zusammengebracht
374 870	1908	Knoll & Co.	Darstellung von Zelluloseverbindungen und deren Lösungen.	
377 810	1907	L. Lederer	Herstellung von alkoholdähnlichen Stoffen	An Stelle des Kampfers im Zelluloid treten Chloralhydrat und Chloralalkoholat, an Stelle der Nitrozellulose-Gemische aus Zelluloseestern und Zelluloseestern organischer Säuren (z. B. Zellulosenonanoat u.)
383 636	1907	Knoll & Co.	Färben aus Azetylzellulose.	
385 179	1907	Soc. anonyme d'Explosifs et de Produits Chimiques	Veresterung von Zellulose durch Säuren der Fettreihe.	Zellulose wird bei Gegenwart von Zinkchlorid und Temperaturen zwischen 55—70° mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und Fettsäure zusammengebracht.
385 180	1906	Soc. anonyme d'Explosifs et de Produits Chimiques	Veresterung von Zellulose durch Säuren der Fettreihe.	Zur Vermeidung der zersetzenden Wirkung der Schwefelsäure bei der Azetylierung wird Sulfomisigsäure angewendet.
397 429	1906	B. Meisenkiljan	Herstellung von Formen und Materien aus Zelluloseazetat.	Zelluloseazetat wird durch ein Lösungsmittel in eine plastische Masse verwandelt, die, je nach dem Gebrauch des Endprodukts, mit Erweichungsmitteln, z. B. Rizinusöl usw. gemischt wird.
400 443	1906	Fürst Guido Donnersmarckhütte Kunstseiden- und Azetatwerke	Darstellung technisch wertvoller Zelluloseazetallösungen.	
402 072	1909	L. Lederer	Darst. v. Zelluloseverbindungen.	
402 083	1906	" "	Erzielung einer großen Weichheit und Geschmeidigkeit bei Produkten a. Zelluloseazetat.	
409 293	1909	Nitritfabrik A.-G.	Darstell. von Zelluloseformiat.	Zellulose wird in Schwefelsäure von 55° Bé. gelöst, wieder ausgefällt, gewaschen und in Ameisensäure gelöst, oder er wird jene in einem Gemisch von Chloroform und Ameisensäure aufgelöst.
409 466	1909	V. J. A. Fruthholm	Darstellung neuer Zelluloseazetylderivate durch direkte Umwandlung natürl. Zellulose.	
409 657	1909	P. Bretzau und H. Lerius	Herstellung einer plast. zelluloidähnlichen Masse.	
413 120	1906	H. J. G. Renner	Darstellung v. Röhrchen usw. aus Zelluloseazetat.	

Pat.-No	Schutzfrist abgelaufen	Patentinhaber	Patentitel	Kurze Inhaltsangabe für Patente
411 298	1910	C. Miljusen	Darstell. von Acetylzelluloseplatten u. elektrischen Isolierstoffen und für photogr. Zwecke	
412 503	1910	Knoll & Co.	Darstell. von Acetylzellulosehäutchen.	
412 797 und Zus.-P. 12 388	1910 1910	A. Eichengrün.	Darstellung von Acetylzelluloselösungen und ähnlichen Massen.	Gewisse Zelluloseacetate, insbes. acetylreiche, lösen sich beim Erhitzen in Flüssigkeitsgemischen auf, deren Hauptflüssigkeiten keine Lösungsmittel für Zelluloseacetat sind. Durch Zusatz von Stoffen, welche ähnlich wie Kampfer auf Nitrozellulose wirken, entstehen sehr erhitzbare formbare Massen.
413 657	1910	W. Merckens und H. S. Maslowdjian	Unentzündlich plastische Masse	
413 971	1910	H. Dreyfus	Darstellung von Zelluloseformiaten.	Acetate, Propionate und Formiate der Zellulose werden durch Einwirkung der betreffenden organ. Säureanhydride in Gegenwart von Bleikammerkrystallen auf Zellulose hergestellt.
919 679	1910	W. Merckens und H. S. Maslowdjian	Darstellg. unentzündbarer plast. Massen und ihre Verwertung.	
919 817	1910	W. G. Lindsay	Darst. unentzündbare Produkte aus Zelluloseacetat	Acetylzellulose wird mit Triphenylphosphat und Aceton vermischt; die erhaltene Lösung wird auf plast. Massen weiter verarbeitet.
913 818	1910	" "	Acetylzellulose-Produkte.	Zusatz von Hornstoff zu einer Mischung oder Lösung, welche Acetylzellulose enthält, verbessert die Haltbarkeit und Festigkeit der daraus gefertigten Produkte.
916 782	1910	H. S. Mork	Darst. v. Zelluloseestern und ihre Behandlung.	
917 289	1910	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darst. v. Zelluloseverbindungen.	
917 279	1910	" " "	Darst. von Zelluloseestern und daraus abgeleiteten Produkten.	Zelluloseacetate, welche sich in Aceton lösen, entstehen durch Behandlung von Zellulose, Hydrozellulose etc. mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines Säuresulfates eines primären aromat. Amins, z. B. o-Toluidinsulfat.
917 318	1910	H. Walker	Lösungsmittel für Zelluloseester	Die Lösungsfähigkeit des Acetylzelluloseacetats wird durch Zusatz von Methyl- oder Äthylalkohol in begrenzten Mengen erhöht.
918 309	1910	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darst. von Zelluloseacetatlösungen	
919 744	1910	A. Eichengrün	Herstellung eines plastischen Zelluloseacetats.	Die Herstellung erfolgt durch Zusatz von grossen Mengen Füllstoffen in Pulverform zu Zelluloseacetat bei Gegenwart von Erweichungsmitteln.
919 536 u. Zus.-P. 13 837	1910 1910	A. Eichengrün	Darst. zelluloidähnlicher Massen aus Acetylzellulose.	
901 843	1910	G. Courvert	Zelluloseacetat zur Fabrikation von Klaviaten u. dgl.	Die beim Stehen einer Lösung des Zelluloseacetats in Tetrachloräthan gebildete gelatinöse Masse liefert beim Trocknen bei 50° C eine nicht entflammbare plastische Masse.
422 548	1910	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darst. von Zelluloseformiaten.	
923 778	1910	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken-Akt.-Ges.	Herst. eines nichtentflammbaren Zelluloseacetates.	Amylacetate der Zellulose oder deren Phosphorsäureester, werden aus ihren Lösungen in Ameisensäure durch Fällungsmittel, z. B. Amylacetat, gefällt. Die abgeschiedene Masse wird unter Druck gemahlen, mit Kampfer vermischt und wie Zelluloid weiterbehandelt.
425 908	1911	A. Wehl	Zelluloseesterlösungen und ihre Herstellung	
426 434	1911	Chemische Fabrik von Heyden	Herstellung von Kaliseife und Zelluloseestern der Zellulose	Ein vollständiges Eindringen der Koagulationsflüssigkeit in den Acetatfaden wird bewirkt, wenn der Entmischung vorher eine gewisse Menge einer Flüssigkeit zugesetzt wird, welche (Ester) kein Lösungsmittel, aber mit dem Lösungsmittel mischbar ist.
927 269	1911	Soc. l'Oyonnaise	Darstellung von Zelluloseacetat.	Durch Einwirkung eines Gemisches von Essig- und Essigsäureanhydrid, dem Ammoniumbisulfat zugesetzt ist, auf Zellulose, entsteht ein Zelluloseacetat, das acetonlöslich ist.
927 449	1911	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darstellung gefärbter zeichnerter Zelluloseformiate	
927 804	1910	Comp. Franç. du Celluloïd	Nicht entflammbares plast. Material aus Zelluloseacetat	Mischung von Zelluloseacetat mit dem Monoamylidenester des Acetylamins.
928 069	1911	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken-Akt.-Ges.	Umwandlg. d. Zellulose formiate oder ihrer ameisensauren Lösungen in plastische feste Lösungen mittels Milchsäure.	
428 584	1910	H. Danser	Verbesserte Darstellung von Zelluloseestern	Die Löslichkeit der Zelluloseester soll bei ihrer Darstellung durch Zusatz von etwas Alkohol vermehrt werden.
429 788	1911	Leduc, Heintz & Cie.	Bereitung von Firnis mittels Zelluloseestern.	
920 606	1911	C. E. Dreyfus	Darst. der Zelluloseester	
432 046	1911	" "	Zelluloseester und ihre Umwandlungsprodukte	
932 047	1911	" "	Unentzündbares Zelluloid	
932 254	1911	" "	Unentzündliches Zelluloid aus Lösungen der Zelluloseester	
432 751	1911	L'Oyonnaisienne	Zelluloseacetat und plast. Stoffe aus demselben.	

Google

3. England.

Patent-Nr.	Datum (Anf. Jahrtausend)	Patentinhaber	Patentitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
9 676	1894	C. F. Cross und E. J. Bevan	Zelluloseacetat.	
18 383	1898	C. O. Weber, C. F. Cross u. Frankenburg	Herstellung von Zelluloseacetatacetat.	
22 029	1898	C. O. Weber, C. F. Cross u. Frankenburg	Herstellung von Zelluloseacetat.	
21 429	1901	Fa. Bayer & Co.	Herstellung eines Triacetylderivates der Zellulose.	Zellulose wird mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels und Fließmittel behandelt.
2 264	1907	The British Thomson-Houston Co. Ltd.	Isolierstoff für elektrische Zwecke.	
1 863	1901	J. Schnurber und L. Morane	Herstellung von Zelluloid.	Ein weniger verbrennliches Zelluloid entsteht durch Zusatz von Zelluloseacetat zum Nitrozellulose-Kampfgemisch.
10 243	1903	R. M. Balston und F. F. Briggs	Gewinnung eines löslichen acetylierten Zellulosederivates.	Als Kondensationsmittel bei der Azetylierung dient eine kleine Menge Phosphoroxychlorid.
24 083	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Herstellung azetylierter Zellulose.	
9 998	1908	Cdeu. Fabrik Flora	Direkte Umwandlung von Baumwolle oder Zellulose in Zelluloseacetate.	Ein Gemisch von Zellulose, Eisessig und Essigsäureanhydrid wird bei Gegenwart von Dimethylsulfat erhitzt.
14 256	1906	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation	Darstellung von Zelluloseestern der Fettsäuren.	
19 107	1906	L. Lederer	Darstellung von Zelluloseverbindungen und deren Verwendung.	
26 582	1909	„ „	Darstellung acetylierter Zellulosellösungen.	
2 024	1907	Knoll & Co.	Darstellung von Zelluloseestern aus Zellulose oder ihren Umsetzungsprodukten.	
2 411	1907	J. P. Bemberg Akt.-Ges.	Darstellung einer Zelluloseverbindung.	
2 143	1907	L. Lederer	Darstellung von Zelluloseestern.	
5 014	1907	C. F. Cross und J. F. Briggs	Darstellung von Zelluloseprodukten.	Niedrigst azetylierte Zellulosen entstehen durch Behandeln der Zellulose mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid, Zinkchlorid und Essigsäure. Hierauf wird noch eine Zeit lang bei 35—10° C. erwärmt, sodann das Produkt ausgewaschen.
8 349	1907	Kind & Co.	Darstellung von Zellulosederivaten.	
8 727	1908	„ „	Darstellung von Zellulosederivaten und deren Lösungen.	
19 735	1908	Meyer	Behandeln von Nitro- und Azetylzellulose zwecks Darstellung plastischer Massen.	
7 743	1909	Knoll & Co.	Behandeln von Azetylzellulose zwecks Erhöhung d. Elastizität und des Absorptionsvermögens für Farbstoffe.	
4 945	1909	Lederer	Darstellung von Gegenständen aus Zelluloseacetate.	
11 828	1909	„	Darstellung von Zelluloseverbindungen.	
12 974	1909	Kroner	Darstellung von Gegenständen aus Zelluloseacetat.	Aus einer durch Erhitzen von azetonlöslicher Azetylzellulose mit einer Mischung aus gleichen Teilen Benzin und Alkohol erhaltenen Lösung scheidet sich beim Abkühlen eine Masse ab, die durch Mischen mit Kampfer und Erhitzen beim Abkühlen zelluloidähnlich wird.
17 036	1909	„ Kopff u. Nitrit-Fabrik Akt.-Ges.	Darstellung von Zelluloseformiat.	
27 102	1909	Parthoeder	Darstellung von Zelluloseazetylderivaten.	Bei der Einwirkung von Sulfinsäuren und Essigsäureanhydrid auf Zellulose entstehen neue Azetylzellulosen.
474	1910	Mijnsen	Darstellung von Azetylzelluloseblättchen.	
1 441	1910	Eichengrün	Darstellung von Lösungen und Gegenständen aus Zelluloseazetaten.	Azetylzelluloselösungen entstehen durch Behandeln von Azetylzellulose in einem Mischung beliebiger Lösungsmittel (Alkohol + Benzol oder Methylalkohol + Toluol). Durch Zusatz von Kampfer oder diesen Ersatzmitteln werden homogene Massen gebildet.
8 869	1910	Knoll & Co.	Darstellung von Filmen aus Azetylzellulose.	
1 954	1910	Eichengrün	Herstellung glänzender Ueberzüge od. Schichten aus Azetylzellulose.	
4 646 8 647	1910 1910	Marckens und Marlandjien	Darstellung einer allentzündlichen und wasserdichten Masse sowie nicht brennbarer durchsichtiger Filme.	Ein derartiger Film besteht einerseits aus einem Doppelester der Zellulose an Stelle von reinem Zelluloseacetat, d. h. aus einem Zelluloseester mit verschiedenen Säureradikalen (Zelluloseessigsäurebenzoylsäureacetat) und anderseits aus Phenolestern usw.

Google

Pat. Nr	Schutz-frist abgelaufen	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe des Patents
11 271	1899	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co	Herstellung von Acetylderivaten der Zellulose	
11 361	1899	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co	Darstellung von Zelluloseverbindungen aus Zellulosestern.	
15 932	1919	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darstellung von Lösungen von Zelluloseestern.	Die in Chloroform löslichen, in Aceton nur teilweise und schwierig löslichen Ester lösen sich beim Erhitzen mit einer Mischung von Alkohol und Dichloräthylen sehr leicht.
18 076	1919	Eichengrün	Herstellung von Acetylzellulosehäuten	
18 189	1910	"	Darstellung preßbarer und formbarer Massen	
20 672	1899	Mork	Darstellung v. Zelluloseacetaten	
24 984	1900	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Herstellung von Zelluloseformiaten.	
27 255	1910	Eichengrün	Herstellung zelloidartiger Massen aus Acetylzellulose	
28 648	1910	Seaton-Snowdon & Young	Darstellung bezw. Behandlung von Zelluloseacetaten zur Unverbrennlichmachung	
29 246	1910	Verein Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.	Darst. von nicht explodierbaren zellulosehaltigen Material.	
1 356	1911	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darstellung gefärbter Zelluloseacetylderivate.	
3 139	1911	A. Weil	Herstellung von Lösungen aus Zelluloseestern	Als Lösungsmittel dient Formylacetat das mit Zelluloseacetaten, insbesondere mit acetonlöslichen, konzentrierte Lösungen bildet
5 075	1911	Chemische Fabrik v. Heyden Akt.-Ges.	Herstellung künstlicher Seide aus Fettsäureestern der Zellulose	
6 241	1911	Verein. Glanzstoff Fabriken Akt.-Ges.	Darstellung von Formylzellulose.	
8 313	1911	" "	Umwandlung von Zelluloseformiaten oder deren ungesättigten Lösungen in plastische Massen.	Als Lösungsmittel für Zelluloseacetat dient Milchsäure. Durch Lösen von Formylzellulose in Ameisensäure, Vermischen mit Milchsäure und Abdestillieren der Ameisensäure im Vakuum entsteht als Rückstand eine feste plastische Masse.
11 726	1911	Doerlinger	Darstellung von Lösungen der Zelluloseester	
20 757	1911	Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation	Darstellung von Zellulosederivaten	
25 893	1911	Soc. chimique des Usines du Rhône anct. Gillard, P. Monnet et Cartier	Acetylierung von Zellulosematerialien.	

4.) Amerika (V. St.)

Pat.-Nr	Schutz-frist abgelaufen	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe des Patents
527 031	1899	C. O. Weber und C. F. Cross	Herstellung von Zelluloseacetat.	
632 600	1899	C. O. Weber und C. F. Cross	Darstellung von Zellulosoestern.	
192 497	1902	M. C. L. A. Monnet	Darstellung von Acetylzellulose	Hydrozellulose wird mit Eisessig und Acetylchlorid bei Gegenwart von Schwefelsäure behandelt.
192 771	1902	" "	Färben von Zelluloseacetat.	
708 456	1902	B. W. Bosch	Darstellung von Zelluloseacetat	Zellulosexanthogensaures Alkali wird mit einem organischen Säurechlorid in Wechselwirkung gebracht.
708 451	1902	" "	Reinigung von Zelluloseestern.	
709 922	1902	H. S. Mork, A. D. Little u. W. H. Walker	Darstellung von Zelluloseestern	
112 200	1903	H. S. Mork, A. D. Little u. W. H. Walker	Künstliche Seide.	
133 129	1903	G. W. Miles	Herstellung von Zelluloseestern.	Zellulose, Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure werden gemischt und 70° erhitzt.
134 123	1903	A. Eichengrün und Th. Becker (Fr. Bayer & Co.)	Acetylzellulose.	
111 712 774 714	1904 1904	W. H. Walker	Herstellung von Kunstmassen für Horn, Zelluloid usw.	Zelluloseacetat wird unter Druck mit einem Phenol, z. B. Thymol erhitzt. Ein Zusatz von Rizinusöl kann event. erfolgen.
790 668	1904	A. Eichengrün und Th. Becker (Fr. Bayer & Co.)	Herstellung von Triacetylzellulose.	
804 600	1905	Lederer		
809 035	1904	A. Eichengrün und Th. Becker (Fr. Bayer & Co.)	Zelluloseacetate.	

Pat.-Nr.	Schutz frei (Jahr)	Patentinhaber	Patentinhalt	Kurze Inhaltsangabe des Patents
812 010	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Darstellung aus Acetylverbindungen der Zellulose.	
826 229	1906	A. Lorit	Gewinnung von Zellulosezetat	Zellulose wird mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Dimethylsulfat unter Erhitzen zusammengebracht
838 359	1904	J. H. Miles	Darstellung eines Zellulosedeltazets.	Zellulose wird mit Eisessig, einem Kondensationsmittel und Essigsäureanhydrid bis zur genügenden Acetylierung behandelt, dann soviel Wasser zugesetzt, daß nur teilweise Hydrolisierung stattfinden kann und hierauf mit Wasser ausgefällt
854 3 4	1907	H. S. Mork und Chemical Products Co.	Darstellung von Zellulosezestern	Hydrozellulose, welche aus Zellulose durch Erhitzen mit Eisessig und einem Kondensationsmittel hergestellt wurde, wird bei gewöhnlicher Temperatur durch in Eis gelöstes Essigsäureanhydrid azetyliert. Es wird Triazetat gebildet.
891 218	1907	E. Knoevenagel, H. Lebach, Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Zellulosevertindung	
902 092	1906	L. Lederer	Abscheiden von Zellulosezetat aus Lösungen.	
920 828	1907	Ch. F. Cross und J. F. Briggs	Darstellung von Zellulosedeltazetaten.	
922 340	1909	A. Schloß u. Fürst Gulin Dänemarksche Kunstseiden- und Azetatwerke	Darstellung von Gegenständen aus Zellulosezetat	
933 677	1909	S. v. Kapff	Zelluloseformiat.	
934 310	1909	L. Lederer	Darstellung von mit Azetylzellulose überzogenem Stoff	
938 082	1909	S. v. Kapff	Darstellung v. Zelluloseformiat.	
972 468	1910	H. S. Mork und Chemical Products Co.	Behandeln von Zellulosezestern	Als vorteilhafter Lösungsmittel für Zellulosezetat wird Methylformiat (Siedep. 32°) vorgeschlagen dem unter Umständen auch weniger flüchtige Mittel, z. B. Azetylazetylacetat, Phenol oder auch in Methylformiat nicht lösliche Stoffe, z. B. Benzol, zugesetzt werden können.
979 906	1910	E. Knoevenagel	Färben von Azetylzellulosen	Azetylzellulosen nehmen Phenole, selbst aus verdünnten, wässrigen Lösungen leicht auf. In diesem Zustande lassen sich die Azetylzellulosen durch Kuppeln mit wässrigen Lösungen von Diazoniumsalzen färben
981 874	1909	"	Behandeln von Azetylzellulose zum Zwecke der Erhöhung ihrer Elastizität und Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe.	Die Azetylzellulose wird mit wässrigen Salzsäure verbehandelt, deren Überschuß nachher entfernt wird, und alsdann mit wässriger Farbstofflösung zusammengebracht.
985 965	1910	The Becker und Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.	Lösungsmittel für Azetylzellulose.	Das Zellulosezetat wird mit einem Gemisch von Alkohol und Dichlorhydrin in Gegenwart organischer Lösungsmittel behandelt, welche bereits als Ersatz für Zellulosester dienen.
994 738	1911	E. Friedmann und Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.	Darstellung von gefärbten Säure-Zellulosevertindungen	Die Azetylverbindungen aus gefärbten Zellulose werden mit azylierenden Mitteln behandelt. Als Farbstoffe kommen nur alkalibeständige, wie Algol, Indanthren, Resanthren usw. in Betracht
999 236	1906	L. Lederer	Herstellung von Zellulosezetat in bestimmten Formen.	
999 490	1907	C. Ellis und Ellis-Foster Comp.	Zellulosezestervertindung.	Zelluloidähnliche plastische Massen werden aus einem Zellulosezester und einer Chlorverbindung eines Oxies, z. B. Rizinusöl, erhalten
1 002 638	1907	E. Knoevenagel	Färben von Azetylzellulose	
1 005 454	1909	C. Mijsum	Azetylzellulosebläter	
1 009 116	1909	W. H. Walker	Zellulosevertindung	

Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Zellulosexanthogenat (Viskose).

Von Francis J. G. Beltzer (Paris)
Ingenieur-Chemiker, Professor der industriellen Chemie (Fortsetzung.)

Das Reifen der Viskonlösungen. Der Reifungsprozeß hat den Zweck, die alkalische Lösung des Natriumzellulosexanthogenats weiter zu verflüssigen, um eine gleichmäßige Viskose und fließende Faserlösung zu erhalten; die Verflüssigung geht allmählich vor sich, man erhält schließlich an Stelle einer gelatinösen, wenig flüssigen Masse eine fadenförmig fließende Viskose-Lösung, die durch sehr dünne Öffnungen in ununterbrochenem Strahl ausfließen kann. Hat man zunächst mit dem Viskosimeter festgestellt, daß ein konstantes und regelmäßiges Ausfließen stattfindet, so macht man noch einen Gerinnungsversuch, indem man etwas Viskose in dünnem Strahl in 40%ige Essigsäure fließen läßt; erhält man hierbei einen zähen und zusammenhängenden Faden, so ist die Viskose zum Verspinnen geeignet.

Man kann den Reifungsvorgang durch nachstehende Kurven (Fig. 5) veranschaulichen.

Anfangs der Reaktion geht die Zellulose allmählich in Lösung, man erhält zu einer gewissen Zeit eine gleich

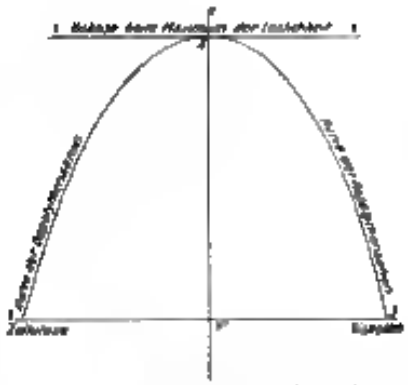


Fig. 5. Kurven der Xanthogenatreaktion
1. Beginn der Xanthogenaktion, d. h. ein Anfängen der Zellulose
2. Maximum der Löslichkeit und Beginn der Repolymerisation.
3. Repolymerisation der Zellulose.

mäßige Peptedlösung, welche das Maximum der Löslichkeit des Zellulosexanthogenats in der alkalischen Flüssigkeit darstellt, von da ab tritt die Depolymerisation der Zellulose ein und mit der Löslichkeit, welche im Zunehmen war, bleibt zuletzt konstant. Dieser Punkt muß man erlassen, um die Viskose zu verspinnen und nun Kugelbeere zu bringen, man bezeichnet dann die Viskoselösung als reif.

Wenn man die reife Viskose bei einer Temperatur von ca. 25° C. noch ruhen läßt, so geht die Reaktion weiter und die Lösung des Natriumzellulosexanthogenats zersetzt sich nach einigen Tagen, es scheidet sich ein leichtes, allmählich erhärtendes Xanthat ab und schließlich erhält man einen harten Zellulosestoff, den Viskolith oder Viskonestem. Man kann berechnen, daß die oxydierende Wirkung der Luftsauerstoffe oder Einwirkung der Kohlensäure diese langsame Koagulation der Viskose verursachen; tatsächlich erfolgt die Gerinnung in der Luft oder bei einer saueren Atmosphäre schneller als in luftleerem Raum, andererseits hat R. Haller experimentell gezeigt, daß alkalische reduzierende Stoffe (wie Natrium amalgam), in geringer Menge der Viskoselösungen beigesetzt, deren Koagulierung beträchtlich verlangsamten.

Ueber Viskolith haben Cross und Bevan in ihren Arbeiten über Zellulose andere Angaben gemacht und noch zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten angegeben, doch ist den Material nicht von gleichbleibender Zusammensetzung und Beschaffenheit, da eine beständige Wasserabgabe stattfindet; Viskolith neigt sich daher und man hat es in der Spielwaren-Industrie wieder selten gelassen. — An dieser Stelle soll nur die Fabrikation von Kunstfäden weiter berücksichtigt werden. Die gereifte Viskose läßt man durch eine Filterpresse gehen, um ungelöste Zellulosefasern etc. zu entfernen; nach dem Filtrieren kommt die Viskose in einen Behälter, den man evakuiert, um die in der zähen Masse schwebenden Luftblasen zu entfernen, die solche einem regelrechten und fortlaufenden Verspinnen erhärtlich sein könnten. Die so vorbehandelte Viskose wird dann durch Pressluft von 3 bis 4 Atmosphären herausgedrückt.

Nachstehende Figur 6 zeigt einen Arbeitsraum für das Reifen der Viskose. A ist ein zylindrisches Gefäß von etwa 3000 Liter Inhalt, das (wie in Figur 4 gezeigt) mit Roh-Viskose gefüllt und dann in den betr. Arbeitsraum gehoben wird, wo man bei einer Temperatur der umgebenden Luft von etwa 20° die Viskose 3 bis 4 Stunden ermöhnt und dann etwa 12 Stunden zur Vollendung der Reifungsprozesses sich selbst überläßt. Ist dann die Viskosimeter sowie die Gerinnungsprobe mit 40%iger Essigsäure gut ausgefallen,

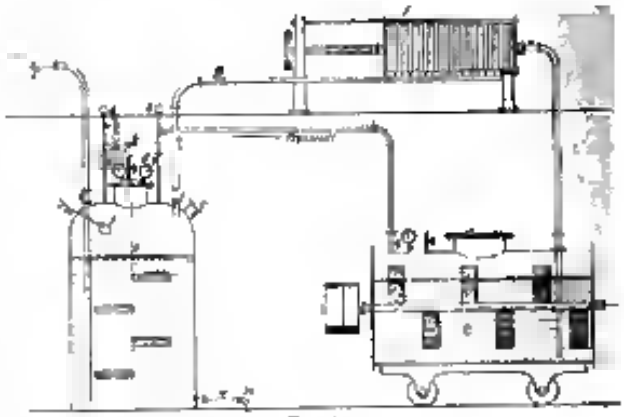


Fig. 6.

so läßt man die Viskose durch (mit einer speziell geeigneten Leinwand versehene) Filterpresse F passieren, von wo sie durch das Rohr B in den Behälter A gelangt, der ungefähr dem gleichen Fassungsraum hat wie A (ca. 3000 Liter enthält); hier werden durch Evakuieren die Luftblasen entfernt. E ist das Evakuierungsrohr, e ein Manometer für den luftverdünnten Raum, e ein Lichtloch, um den Ende der Operation zu erkennen, C eine elektrische Glühlampe, die gestattet, das Innere des Behälters zu erleuchten. Beim Evakuieren treten die Luftblasen an die Oberfläche der Viskose und zerplatzen. Indem sich eine Art Schaum bildet, gleicht man, daß die Oberfläche der Flüssigkeit von diesem Schaum genügend befreit ist — nach etwa 2—3stündigem Evakuieren — so stellt man das letztere ab und läßt durch Rohr b Preßluft eintreten, deren Spannung am Manometer d gemessen wird, die gereifte und von Luftblasen befreite Viskose wird dann durch Rohr T nach der Spinnmaschine gedrückt.

Das Evakuierungsgefäß A ist öfters mit mechanischem Rührwerk versehen, was recht zweckmäßig ist, um eine gleichmäßige und luftfreie Lösung zu erhalten; eine solche Vorrichtung wird durch Fig. 7 veranschaulicht.

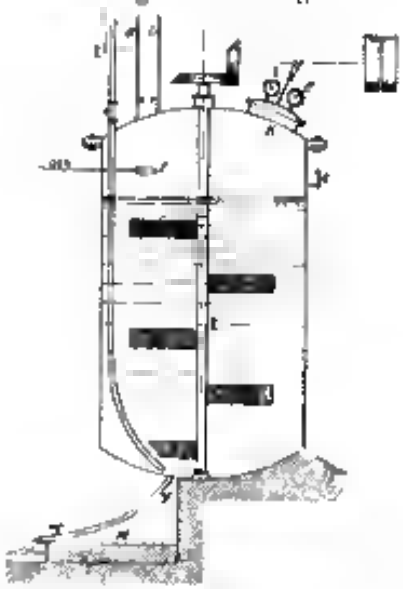


Fig. 7. Evakuierungsgefäß mit mechanischem Rührwerk.

4. Verspinnen und Koagulieren der Fäden. Zum Beginne dieses Abschnittes soll zunächst ein Blick auf die Vorgänge beim Verspinnen der Viskoselösungen gewonnen werden.

Digitized by Google

Bei Herstellung der höheren Alkalicellulosexanthogenate verwendet man etwas mehr Alkali und Schwefelkohlenstoff, als theoretisch erforderlich ist, da man den Polymerisationsgrad der Zellulosen nicht kennt und jedenfalls die Reaktion zu Ende führen, d. h. die Zellulosen in Lösung bringen will. Offenbarlich tritt dabei neben der Hauptreaktion noch eine andere Nebenreaktion ein. An der Reaktion nehmen teil:

Kohlensäure CO_2
Schwefelkohlenstoff CS_2
Natronlauge $NaOH$.

Die Sulfhydrokohlensäuren CS_{SH}^{OH}, die Mutersubstanzen der Xanthate, bildet sich notwendiger Weise bei der Reaktion, andererseits kann sich Dithiokohlensäure CO_{SH}^{SH} bilden. Aus den letzteren kann man — durch sukzessive Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel — die folgenden Verbindungen ableiten:

Monoxo-Kohlensäure CO_{OH}^{OH}

Thio-Kohlensäure CO_{OH}^{SH}

Sulfhydro-Kohlensäure CS_{OH}^{SH}

Dithio-Kohlensäure CO_{SH}^{SH}

Sulfhydro-Dithio-Kohlensäure CS_{SH}^{SH}

Da bei Herstellung von Zellulosexanthogenat ein Überschuß von Natronlauge und auch ein geringer Überschuß von Schwefelkohlenstoff zur Anwendung gelangen und der Schwefelkohlenstoff allmählich auf Alkali einwirkt unter Bildung von Karbonaten und Sulfokarbonaten, so ist ähnlich Anlaß zu folgender Nebenreaktion gegeben:

$$4\ CS_2 + 6\ NaOH = Na_2CO_3 + 2\ Na_2CS_3 + 3\ H_2O.$$

Weiterhin erzeugen die gebildeten Karbonate und Sulfokarbonate eine ganze Anzahl von Verbindungen, wie sie sich von den oben angeführten Säuren und Alkalipolysulfiden ableiten. Daher bilden sich — gleichzeitig mit dem gewünschten Natriumcellulosexanthogenat — die ganze Reihe der Karbonate, Thiokarbonate, Sulfokarbonate, Alkalipolysulfide etc., welche die Flüssigkeit braun färben, durch Einwirkung des Luftsauerstoffs erfolgt Oxydation der Sulfoverbindungen zu Oxysulfiden und Polysulfiden.

In der Lösung befinden sich daher — in größerer oder geringerer Menge — eine Reihe geschwefelter Verbindungen, welche durch Säuren — schon durch die Kohlensäure der Luft — zersetzt werden, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, während sich Schwefel abscheidet; letzterer geht — unter Bildung von Alkalipolysulfiden — wieder in Lösung, wenn ein Überschuß von Natronlauge vorhanden ist. Wenn die Oxydation der verdünnten Lösungen an der Luft nicht zu weit getrieben wird, so kann nicht merklich Regeneration des Schwefelkohlenstoffs stattfinden. Außerdem zersetzen sich bekanntlich verdünnte Lösungen von Sulfokarbonaten allmählich unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Natriumkarbonat:

$$Na_2CS_3 + 3\ H_2O = 3\ H_2S + Na_2CO_3.$$

Ähnliche Zersetzungen gehen bei der Herstellung der Natriumzellulosexanthogenate vor sich. Für die Hauptreaktion kann man die Gleichung aufstellen:

$$C_6H_{10}O_5 + 2\ NaOH + CS_2 = C_6H_{10}O_5\,O\,CS\,SNa + NaOH + H_2O$$

In verdünnter Lösung geht dieses Doppelsalz über in Natriumcellulosexanthogenat:

$$C_6H_{10}O_5\,O\,CS\,SNa + NaOH + H_2O = C_6H_{10}O_5\,O\,CS\,SNa + NaOH.$$

Aus der gebildeten Verbindung wird durch Wärme Zellulosehydrat regeneriert:

$$2\ C_6H_{10}O_5\,O\,CS\,SNa + 2\ H_2O = 2\ C_6H_{10}O_5 + Na_2CS_3 + H_2S + CS_2$$

Nebenbei wirkt überschüssige Natronlauge auf den in gelangten Überschuß vorhandenen Schwefelkohlenstoff ein:

$$3\ CS_2 + 6\ NaOH = Na_2CO_3 + Na_2CS_3 + 3\ H_2O.$$

Ferner zersetzen sich die verdünnten Lösungen von Na_2CS_3 unter Bildung von Na_2CO_3 und H_2S und es entstehen durch Einwirkung des Luftsauerstoffs Oxysulfide und Oxysulfide. — Wenn man nun die Lösung durch eine Mineralsäure (Schwefelsäure oder Salzsäure) oder saure Salze (Natrium- oder Kaliumbisulfat) zersetzt, so geht folgende Reaktion vor sich:

$$2\ C_6H_{10}O_5\,O\,CS\,SNa + H_2SO_4 + H_2O = 2\ C_6H_{10}O_5 + Na_2SO_4 + 4\ H_2S + 2\ CS_2$$
(Hydratzellulose)

Die gleichzeitig vorhandenen Polysulfide werden durch die Säure zersetzt unter Bildung einer entsprechenden Menge Schwefel, der teilweise in dem Kugelfallviskosimeter abscheidet, der aber auch in den Kunstfäden aus der regenerierten Zellulose findet. Diese Nebenreaktion kann im allgemeinen durch die Gleichung ausgedrückt werden: $Na_2S_x + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S + S_{x-1}$.

Speziell für Natriumpentasulfid ergibt sich die Gleichung:

$$Na_2S_5 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S + S_4.$$

Ein großer Uebelstand der aus Viskose regenerierten Zellulosekunstfäden beruht also auf der Entwicklung gewisser Mengen des gesundheitsschädlichen Schwefelwasserstoffs, wodurch die Luft in den Arbeitsräumen verdorben wird. Die Spinnereien müssen daher in der Weise angeordnet werden, daß man das Gas mittels Ventilatoren absaugt und es in Etagenöfen schickt, ähnlich wie solche zum Abrösten der Pyrite dienen, und das Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure verbrennt, welche man in Bisulfit überführen kann, indem man die SO_2 durch eine Reihe von Tangelhöhlen zirkulieren läßt, in denen sich Natronlauge befindet. Die anderen gasförmigen Stoffe kann man einfach in die Luft austreten lassen.

(Fortsetzung folgt.)

Die Harze.

Bearbeitet nach der Patentliteratur von Dr. Max Schall in Hannover.

(Fortsetzung.)

Aloys Lenia Tadasko in Paris will nach D. R. P. Nr. 138270, Kl. 22h, die Kopale löslich machen, ohne daß sie beim Schmelzen die sonst üblichen Nachteile der Dunkelfärbung oder des Verlustes der Kopalole erleiden, er erreicht dies durch Schmelzen der Kopale bei Gegenwart einer gewissen Menge Terpenthinöle. Zu dem Zwecke werden die beim Schmelzen der Kopale unter Vakuum sich verflüchtigenden Kohlenwasserstoffe, die vornehmlich Terpenthinöle und Dipentenöle enthalten, in einem Kühlflußkühler verdichtet und dem schmelzenden Kopal wieder zugeführt. Die mit den flüchtigen Kohlenwasserstoffen dabei gleichzeitig destillierenden reinen Flüssigkeiten werden soweit sie nicht überhaupt aus dem Destillationsapparat entweichen, durch Absorptionsmittel im Prozeß gehalten. Man kann auch die Temperatur des den Rückflußkühler umgebenden Heizmittels so wählen, daß die schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffe in ihm verdichtet werden, während die dauernen Flüssigkeiten die Kühlvorrichtung in Gasform durchströmen und erst in einem zu dieser Vorrichtung sich anschließenden zweiten Kühler verdichtet werden (vgl. auch österreichische Patentschrift Nr. 17523,

Digitized by Google

französische Patentschriften Nr. 318 289 und 333 679, britische Patentschrift Nr. 5268 v. J. 1902 und amerikanische Patentschrift Nr. 711 536)

Um die im Handel vorkommenden Harze, z. B. das Kolophonium, für die meisten Verwendungszwecke brauchbar zu machen, müssen sie entfärbt werden. In einfacher und billiger Weise will Fritz Arlebter in Hamburg dies nach Patentschrift Nr. 142 459 Kl. 22 h ausführen, indem er bei einer 200° C nicht übersteigenden Temperatur unter Druck das Kolophonium mit einer weit unter der Verseifungszahl liegenden Menge von alkalischen Substanzen, z. B. Ätzalkalien, Erdalkalien, kohlensauren Natron, Ammoniumkarbonat oder deren konzentrierten Lösungen am besten bei rührender oder schüttelnder Bewegung der Masse zusammenschmilzt und entweder vor oder nach nach der Schmelzung Wasser oder Dampf einströmen läßt, so daß die ursprünglich hinzugemischte Lauge immer mehr verdünnt wird, wodurch etwa entstandene Seifen zersetzt werden und die Fettsäuren des Harzes auch in der entstandenen Lauge lösen. Beim Erkalten trennt sich die Fettlösung von der in fester Form zurückbleibenden Harze. Derselbe Erfinder fand weiter (vgl. D. R. P. Nr. 152029 Kl. 22h), daß man an Stelle des Wasserstoffs bzw. Wasserstoffgemisches zum Zerlegen des aus dem geschmolzenen Harz und der wässrigen Alkalilösung gebildeten Harzseifen mit Vorteil auch Kohlensäure benutzen kann (vgl. auch britische Patentschrift Nr. 15531 v. J. 1901 und amerikanische Patentschrift Nr. 696 220).

Felix Dreyer in Köln schlägt im D. R. P. Nr. 205470 Kl. 22h zum Entfärben von Schellack vor, diesen Fettsäuren in heißer wässriger Emulsion einzuverleiben, worauf diese durch Extraktion oder in anderer Weise wieder entfernt werden. Z. B. verfährt man in 300 Liter heißem Wasser durch schnelles Rühren 6 kg Kokosöl oder andere pflanzliche oder tierische Fette, alsdann schüttet man 100 kg Stocklack hinzu und läßt durch Rühren und Kochen Fett und Schellack sich gut verbinden. Danach gießt man den Schellack aus der Mischung heraus, schöpft etwa überstehendes Fett von der Brühe ab. Der so erhaltene Schellack erkaltet und hart geworden, so wird er zerkleinert und gut getrocknet, um dann weiterhin zu verarbeiten.

Ein Verfahren zum Färben von Harzen und ähnlichen Körpern bildet den Gegenstand des Patentes Nr. 298 470 Kl. 22f von Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. Danach werden in den Harzen, Lacken oder ähnlichen Massen oder diese aufzulösen vermögenden Lösungsmitteln gelöst, suspendiert oder aufgelöst und diese Lösungen dann mit auf Metallsalzen beruhenden Farbstoffen, event. unter Zusatz von wenig Wasser angereichert. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man die Harze zunächst mit den zum Farbstoffen verwendeten Metallsalzen versetzt und diese dann mit den Metallsalzen entwickelt und fixiert. Metallsalze und Farbstoff können auch nebeneinander zugesetzt werden. Bei spielsweise schmilzt man Harz mit Aluminiumoxydhydrat zusammen, das sich leicht mit Alizarin färben läßt. Derartige Harzerzeugnisse zeichnen sich durch große Lichtechtheit aus.

Um die Herstellung von dauernd ungerauhen Schellackmischungen handelt es sich bei D. R. P. Nr. 206222 Kl. 22h (Felix Dreyer in Köln). Das durch Lösen in alkoholischem Wasser und daraus durch Fällung mit Säuren enthaltene mehr oder minder wasserhaltige Schellack wird mit kleinen Mengen von Lösungsmitteln in eine dickflüssige Form gebracht und alsdann vollständig getrocknet, so daß er durchscheinend und gänzlich wasserfrei wird. Als Lösungsmittel können nicht nur flüchtige chemisch indifferente Lösungsmittel, wie Alkohol u. dgl., Anwendung finden, sondern man kann auch Boraxlösung benutzen; beispielsweise bringt man 100 kg Schellack, der aus alkalischer Lösung mit Säure gefällt und von Wasser möglichst befreit ist, in eine Lösung aus 30 kg Wasser und 30 kg Borax. Der Schellack löst sich, wird durchscheinend, und wird nun so lange umgedampft, bis die Masse auf einer Glasplatte gebracht, in wenigen Minuten an darin durchsichtigen Flecken erstarrt. Der so behandelte Schellack ist durchsichtig, hart und besitzt alle Vorzüge des gebleichten Schellacks, ohne dessen Neigung zum Zerbrechen und Unlöslichkeit zu besitzen.

Franz Spaffner in Firma Bindra Spaffner in Wien will Kopale in eine dem natürlichen Bernstein ähnliche Masse umwandeln. Das Verfahren besteht darin, daß die Kopale in Wasser in geschlossenen Gefäßen unter einem Druck von 16–20 Atmosphären erhitzt werden, worauf aus der so erhaltenen Masse das überschüssige Wasser durch Trocknen in beliebiger Weise entfernt wird. Die Zeitdauer der Behandlung richtet sich nach dem angewendeten Druck und verkürzt sich in gleichem Maße, wie der Druck gesteigert wird, so daß z. B. bei 16–20 Atm. eine Behandlungsdauer von etwa 48 Stunden ausreicht. Um das Verfahren noch mehr zu beschleunigen, können zuvor erwähnte oder alkalische Salze dem Wasser zugesetzt werden; am vorteilhaftesten soll die Benutzung von Bernsteinsäure sein, da diese die dauerhafteste Masse befördert (5 g Bernsteinsäure auf je einen Liter Wasser) (vgl. Patentschrift Nr. 207 744 Kl. 22h und österreichische Patentanmeldung Nr. 8866).

Durchsichtig gebleichte Harze stellt Maxim Schwarz in Heidenau (Rhld.) gemäß D. R. P. Nr. 215549 Kl. 22h her, indem er Harz oder Harzgemische zum Schmelzen bringt und darin bei Temperaturen von 150–400° C Indanthren oder Algolinkstoffe in Pulver oder Tiegelform löst. Der Lösungsprozeß dauert 5–10 Minuten. Z. B. werden 100 g Kopalharz bei 270–290° C geschmolzen, hierauf 1 g Indanthrenblau GCD in Tiegelform zugesetzt, nach erfolgter Lösung werden 50 g Tragantin zugegeben. Die in dieser Weise hergestellten Harze dienen als Ausgangsmaterial zur Fabrikation geeigneter Lacke, Lackfarben und Silikatfarben, immer als färbendes Zusatz zur Herstellung von Bauffarben und Flaschenlack, wobei Färbungen erzielt werden, die große Hitzebeständigkeit und Lichtechtheit aufweisen.

Zur Reinigung von rohem Kolophonium oder anderen Harzen erhielt Hermann Taylor Veryan in Toledo (U. S. A.) (vgl. die Patentschrift Nr. 215707 Kl. 22h) vor, das Harz in ungefähr vier Teilen eines im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Lösungsmittels, z. B. Petroleum, zu lösen und hierauf die Lösung unter bestimmter Bewegung mit Schwefelsäure von einem Gehalt von etwa 66 Prozent zu behandeln. Nach Abdekantieren wird die Lösung von neuem mit Schwefelsäure von 80 Prozent behandelt, bis die gewünschte Färbung erzielt ist. Nach nochmaliger Dekantierung wird die Lösung einer Waschung mit reinem Wasser unterworfen, um jede etwa noch anhängende Spur von Säure zu entfernen, worauf zur Gewinnung des Harzes verdampft wird. Das zurückgebliebene Gemisch von Sauren,

Digitized by Google

minderwertigem Harz und Verunreinigungen teils eine dicke rahlammige Masse dar, die zu zähert mit ihrem halben Volumen Wasser gut durchgemischt und umgerührt wird. Es entsteht ein Knoten, der das Harz enthält und auf der Oberfläche der verdünnten Säure schwimmt und von der Konsistenz des Bienenwachses ist. Auf mechanischem Wege (durch Abheben) wird die Hauptmasse von der verdünnten Säure getrennt. Das unreine Harz knoten wird sodann der Einwirkung von 5 Teilen Terpentinöl unterworfen, wobei alle Harzbestandteile gelöst werden. Durch Verdampfung des Terpentinöls erhält man die reine Hauptmasse (vgl. auch französische Patentschrift Nr. 400 570, britische Patentschrift Nr. 5709 v. J. 1909 und amerikanische Patentschriften Nr. 915 401 und 915 401).

Einen schellackartigen Gummi gewinnt Ferdinand Ephraim in Torreon (Mexiko) gemäß D. R. P. Nr. 216792 Kl. 22h aus der Ocotillapflanze (Fouquiera splendens). Zu dem Zweck wird die Pflanze oder Teile derselben mit trockener Hitze (Sonnenhitze oder trockener heißer Luft) behandelt, bis die Pflanze kaum noch an Gewicht verliert. Darauf werden die Pflanzenteile zweckmäßig in zerkleinertem Zustande mit einem geeigneten Lösungsmittel zur Extraktion des entstandenen schellackartigen Gummis versetzt. Als Lösungsmittel dient Spiritus in erwärmtem Zustand, eine Lösung von kaustischer Soda in Alkohol oder ein Gemisch von Alkohol mit Ammoniak oder ein Gemisch von Acetylentetrachlorid mit Ammoniak. Die Gummilösung wird filtriert und das Filtrat eingedampft; der zurückbleibende feste Rückstand ist eine kristallinische schellackähnlich aussehende Masse, die zur Herstellung von Siegellack, von Lacken und Firnissen Verwendung findet.

Zur Herstellung von Lacken und Firnissen geeignete Kondensationsprodukte stellt Dr. Ludwig Bereud in Aachen nach Patentschrift Nr. 377517 Kl. 22h aus den Salzen aromatischer Amine mit Harzsäuren oder hochmolekularen Fettsäuren und Formaldehyd her, indem er die hydrogenierten oder fettsauren Salze primärer aromatischer Amine oder ihrer Kernsubstitutionsprodukte mit Formaldehydlösung oder polymerem Formaldehyd erhitzt. Beispielsweise werden 100 g Kolophonium in 50 g Anilin im Dampfbad bei etwa 100° C gelöst, 50 g Formaldehyd von 40 % allmählich zugegeben und etwa 3 Stunden lang erwärmt. Das harzartige spröde Kondensationsprodukt wird durch Auskochen mit Wasser von überschüssigem Anilin befreit. Beispielsweise kann man auch 80 g Ölsäure in 60 g Anilin lösen und mit 20 g Paraformaldehyd vorsichtig im Wasserbade erwärmen. Das Kondensationsprodukt wird durch Kochen mit Wasser von überschüssigem Anilin befreit.

Gilbert John Fowler in Broad Oak, Urmston b. Manchester (England) will Schellack aus Lösungen durch Verflüchtigung des Lösungsmittels gewinnen (vgl. D. R. P. Nr. 123545 Kl. 22h), indem er den größten Teil des Lösungsmittels zunächst für sich abdestilliert und hierauf Dampf einleitet, um den Rest des Lösungsmittels auszutreiben und ein Produkt zu erhalten, das in der Farbe nicht verändert ist und aus der Retorte im geschmolzenen Zustande abgezogen werden kann. Z. B. werden in einem mit Kondensator versehenen Extraktionsapparat 100 kg Stocklack oder ein anderer lackharzhaltiges Material mit 100—150 Liter denaturiertem Spiritus bei ungefähr 70° C extrahiert. Nach dem Dekantieren wird der Rückstand ebenso mit einem weiteren Zusatz von 100—150 Liter Spiritus behandelt, bis er völlig erschöpft ist. Die warmen Lösungen läßt man erkalten und sich klären; nach Entfernung des ausgeschiedenen Wachses werden die Lösungen in eine Destillationsblase übergeführt und dort 90 % des Lösungsmittels abgetrieben. Darauf wird Dampf eingeleitet zur völligen Entfernung des Lösungsmittels. Der geschmolzene Schellack wird aus der Blase abgezogen und in Blöcke oder Blätter gegossen.

Um dunkle und stark aromatische Gummiharzlösungen herzustellen, macht die Chemische Fabrik Reinholz, G. m. b. H. in Reinholz bei Düsseldorf in der Patentschrift Nr. 416721 Kl. 22h den Vorschlag, Gummiharze oder zähe Balsame, welche Zimmt- oder Benzoesäure enthalten (z. B. Tolubalsam, Benzoë, Storax oder Gemische derselben) für sich allein oder unter Zusatz von Benzoesäure oder Zimtsäureester in Zimt- oder Benzylalkohol einer Temperatur von über 180° bis zu 270° C auszusetzen und dann mit den beim Erhitzen verflüchtigten und wiedergewonnenen Stoffen oder mit Benzoësäure oder Zimtsäureester des Zimts oder Benzylalkohols zu vermischen. Z. B. man erhitzt das Gummiharz auf 240° C und steigert die Temperatur ganz allmählich. Sobald die Schmelze beginnt, von dem dünnflüssigen Zustand in den zähflüssigen überzugehen und brenzliche Dämpfe zu entwickeln (über 270°), muß man mit dem Erhitzen aufhören. Da auch bei dem Erhitzen aromatische Ester verflüchtigen, so nimmt man das Erhitzen in einer Destillierblase vor, die zweckmäßig in einem Grundbade erhitzt wird. Der noch heiße Rückstand wird dann mit 20—60 % der Benzoesäureester oder Zimtsäureester des Zimt- oder Benzylalkohols, wobei auch der Destillat mitverwendet werden kann, vermischt. Will man das Gummiharz nicht zunächst allein auf höhere Temperatur erhitzen, so vermischt man es mit 20—60 % der genannten Ester und erhitzt im Autoklaven in obiger Weise bis auf etwa 260°. Der Rückstand kann dann noch mit beliebigen Mengen der genannten Ester versetzt werden.

D. R. P. Nr. 399145 Kl. 22h (Heinrich Terrisse in Vernier b. Genf, Schweiz) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus harzreichen und halbharten Kopalen in trocknenden Ölen, ohne daß die Kopale vorher geschmolzen werden. Die Lösungen sollen zur Bereitung von Lacken verwendet werden. Zu dem Zwecke löst man die Harze zuerst in einer Mischung von Naphthalin und Harz- oder Kopaiöl durch Erhitzen, event. unter Druck, bei einer Temperatur von 215—265° C auf, entfernt das Naphthalin und das Harz- und Kopaiöl durch Sieden der Lösung und setzt nach Entfernung dieses Lösungsmittel zu dem Rückstand bei einer Temperatur von 250—280° C Leinöl hinzu. Um die Lösung auf Lacke zu verarbeiten, setzt man ihr Terpentinöl und Trockenmittel zu und verdünnt, wenn nötig, mit Leinöl. Beispielsweise werden 200 kg Naphthalin, 100 kg Harzöl und 100 kg Manilakopal in einem mit Rührwerk versehenen Destillationsapparat bis zum Sieden (315° C) erhitzt. Naphthalin und Harzöl werden nun zusammen abdestilliert, bis die Temperatur im Destillierapparat 280° C erreicht hat. Dann werden 100 kg Leinöl in kleinen Mengen zugesetzt, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nach jeder Zugabe wieder auf 280° C steigt. Ist alles Leinöl zugesetzt, so entfernt man den Deckel der Destillierapparates und kocht unter Umrühren noch eine halbe Stunde, um die letzten Spuren Naphthalin und

Digitized by Google

Harzöl zu entfernen. Zur Fertigstellung des Lackes wird Terpentinöl und Sikkativ und nötigenfalls etwas Leinöl zugesetzt (vgl. auch französische Patentschrift Nr. 344 300 und britische Patentschrift Nr. 14 554 v. J. 1903).

Um die bei der Behandlung von Holzstoff mit Alkalien gelösten Harzstoffe zu gewinnen, werden nach den Angaben von William James Hough in Toledo (U.S.A.) die aufgelösten Harzstoffe vor oder nach Entfernung der Zellulose durch längeres Stehenlassen niedergeschlagen und in beliebiger Weise abgetrennt (z. B. durch Filtration) (vgl. Patentschrift Nr. 234 443 Kl. 22h, britische Patentschrift Nr. 19116 v. J. 1909 und amerikan. Patentschriften Nr. 931 608, 945 394 und 949 344).

Fagot, Camus et Cie. und Pierre Baudy in Paris stellen gemäß D. R. P. 234 806 Kl. 23h harzartige Kondensationsprodukte aus Holzdestillaten her, indem sie bei einer Temperatur unter 450° C die nachträglich bei der Destillation des Holzes entstehenden antiseptischen oder nicht antiseptischen Gase oder Dämpfe in innige Berührung bringen und sie dann durch Kalkmilch, eine Lösung von Soda oder kohlensauren Alkalien oder Erdalkalien leiten und die dabei entstehende Lösung, gegebenenfalls nach vorangegangener Filtration ansäuern. Das Ansäuern kann durch genügend langes Einleiten der saurhaltigen Destillationsgase selbst bewirkt werden (vgl. auch britische Patentschrift Nr. 19777 v. J. 1909).

Wachsartige Massen, die in der Firnis- und Lackfabrikation Verwendung finden sollen, will Dr. Isaac Lilienfeld in Bremen nach Patentschrift Nr. 234 502 Kl. 22h herstellen, indem er Torf oder neutralen Wollfett oder die sogen. Wollfettsäure unter Einwirkung der Luft mit basischen Mitteln ohne Anwendung hohen Druckes längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzt. Die Behandlung der Wollfette mit den basischen Substanzen geschieht zweckmäßig in Gegenwart von oxydierend wirkenden Stoffen (organische Superoxyde, z. B. 10% oder entsprechend geringere Mengen organischer Superoxyde, z. B. Benzoylsuperoxyd) bei Temperaturen über 120° C. Man kann die Oxydation an Stelle dessen auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Zusatz von oxydierend wirkenden oder die Oxydation befördernden Stoffen (Terpentinöl) z. B. durch Ausbreiten der Produkte in Schichten an der Luft beendigen. Beispielsweise stellt man die Wachsmasse in der Weise her, daß man je 100 Teile des unbehandelten oder neutralen Wollfettes mit 10—15 Teilen frisch gelöschtem Kalk in Pulverform im offenen Kessel unter Umrühren über 120° C so lange erhitzt, bis eine angesetzte Probe die dem betreffenden Wollfett zukommende Gesamtsäurezahl zeigt. Danach wird die geschmolzene, nur sehr wenig oxydierte Masse in dünne Platten gegossen zum Erstarren gebracht und am besten unter Luftzutritt der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Der Prozeß der Beendigung der Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur kann durch Behandeln des Produktes mit Sauerstoff abspaltenden Mitteln, z. B. Terpentinöl, schnellstens beschleunigt werden. Man kann die Oxydation auch schon bei dem Kochen der Masse durch Einwirken von Sauerstoff oder Sauerstoffentwickelnden Substanzen, namentlich in Gegenwart von Kontaktmassen beendigen, besonders empfiehlt sich der Zusatz von Superoxyden, insbesondere von Benzoylsuperoxyd.

(Fortsetzung folgt.)

Bücher-Besprechungen

Die künstliche Seide. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. Mit besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur bearbeitet von **Dr. Karl Süvern**, Regierungsrat. — Dritte stark vermehrte Auflage. — 631 Seiten mit 214 Textfiguren. — Verlag von Julius Springer in Berlin 1912. — Preis geb. Mk. 18.—.

Das große Interesse, das weite Kreise an der Kunstseide nehmen, geht schon daraus hervor, daß in verhältnismäßig kurzer Zeit bereits die dritte Auflage des Süvernschen Buches nötig wurde, die starke Vermehrung des Inhalts zeigt, wie eifrig auf diesem Gebiete erfunden wird, denn der weitaus größte Teil des Buches (380 Seiten) behandelt die Herstellung der künstlichen Seide bezw. die auf dieser Richtung im In- und Ausland genommenen Patente. Zunächst werden die auf Nitrozellulose basierenden Verfahren wiedergegeben und zwar in folgender Anordnung: a) Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung durch künstliche Seide aus Nitrozellulose im allgemeinen, d) Vorbehandlung von Zellulose für die Nitrierung, Herstellung von Nitrozellulose, die künstliche Seide, Behandlung der Nitrozellulose, e) Herstellung der Nitrozelluloselösung, besondere Lösungsmittel; f) Verspinnen von Nitrozelluloselösungen, besondere Arten der Fadenbildung, Spulen, Zwirnen, g) Denitrieren und Verbrennlichmachen, sowie sonstige Nachbehandlung künstlicher Seide aus Nitrozellulose, h) Wiedergewinnung des bei der Herstellung künstlicher Seide aus Nitrozellulose verwendeten Lösungsmittels, sonstiger Chemikalien und Filtersteine, Abwasserreinigung. — Der folgende (ihr umfangreichste) Abschnitt behandelt die Herstellung von Kunstseiden aus viscoseähnlichen Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak, 2. aus Lösungen von Zellulose in Cuoxaläthylenäthylen, 3. aus Viskose, 4. aus Lösungen von Zellulosexanthogenat in Natronlauge, 5. aus Zellulosekollodiumwolle. In diesem Abschnitt sind die Kapitel 1 und 3 besonders wichtig. Bei den Kupferoxydammoniakverfahren ist die Anordnung der Patente nach folgenden Gesichtspunkten getroffen: a) Herstellung künstlicher Seide aus Kupferoxydammoniaklösungen im allgemeinen, d) Vorbereitung von Zellulose für das Auflösen in Kupferoxydammoniaklösung, c) Herstellung von Kupferoxydammoniaklösung und von Kupferhydroxydzellulose, d) Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, e) Fällung durch saure Mittel, f) Fällung durch alkalische Mittel, g) Nachbehandlung der gefällten Fäden, Entkupfern, Waschen, Trocknen, Zwirnen. — Bei dem Kapitel Viskose ist die Reihenfolge: a) Herstellung und Behandlung der Viskose, b) Herstellung künstlicher Seide aus Viskose im allgemeinen, c) besondere mechanische Einrichtungen, d) Nachbehandlung von Viskoseseide, Waschen, Bleichen, Spulen, Zwirnen. — Der dritte Abschnitt behandelt die Herstellung von Kunstseide aus Stoffen tierischen Ursprungs, Eiweißstoffen, den Bestandteilen natürlicher Seide usw. sowie von Pflanzeneiweiß. — Im vierten Abschnitt finden wir Vulcanfiber, die bei sämtlichen Kunstseiden zur Anwendung gelangen können, nämlich a) Spinnverfahren und Spinnvorrichtungen, Spinndüsen, Walzen; d) Vorbehandlung von Zellulose für die Herstellung von Kunstfäden, Herstellung von Zellulosevorlösungen, Herstellung von Fäden mit besonderen Eigenschaften; e) Waschen und Trocknen von Kunstfäden, sonstige Nachbehandlung von Kunstfäden; a) Haspeln, Spulen und Zwirnen von Kunstseide. — Der Herstellung **elektrischer Leiter** bezw. **elektrischer Erzeugnisse aus Kunstseidenabfällen** sind die folgenden Abschnitte gewidmet. — In vorstehend mitgeteilten Skizzen sind nur die Patente eingegliedert und zwar sind ca. 250 deutsche Patente, etwa ebensoviel englische Patente, 330 englische, 180 amerikanische, 75 schweizerische und 100 österreichische Patente. Im Ganzen sind ca. 1200 Patente entweder dem Wortlaut nach mitgeteilt oder referiert. Bei den diesbezüglichen Stellen wird eine von Dr. Süvern bearbeitete tabellarische Übersicht. — Gegenüber den Herstellungsverfahren sind die Eigenschaften der Kunstseide, sowie deren Verwendung gewidmeten Abschnitte relativ kurz gehalten, aber einen guten Überblick. — Hervorzuheben sind die sorgfältig bearbeiteten Namen- und Patentregister.

Das mit großer Sachkenntnis und vielem Fleiß bearbeitete Werk ist für alle auf dem Gebiet der Kunstseide und verwandten Industrien tätige Chemiker und Industrielle von großem Werte, einer besonderen Empfehlung bedarf das Buch, das vom Verlag Springer in bekannt guter Weise ausgestattet ist, nicht mehr. Eschales.

Digitized by Google

Patent-Bericht.

Belgrieller Linoleum Werkbrood
(Patentklasse d)

D. R. Patent Nr 242[illegible] vom 6. II 1910. **Georgre Forel** in Lyon, Frankreich. **Verfahren zur Herstellung von Kunstleder** Lodem Ladus. Man trägt auf ein Gewebe entweder vor oder nach dem Appretieren Lack auf, das etwa bis zur Hälfte in das Gewebe eindringt, worauf man das Gewebe mit einem Filz, das aus pflanzlichen oder tierischen Fasern besteht, mit Hilfe eines das Filz durchdringenden Bindemittels vereinigt. K.

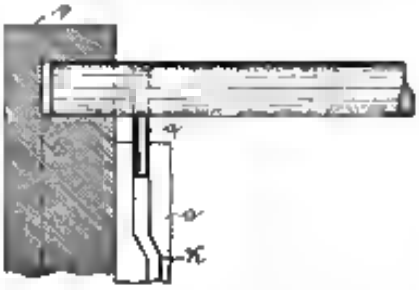
Schwefelverbindung Patent Nr 51559. Friedrich Erna Reidel in Mannheim. Verfahren zur Herstellung von [illegible] Tierische Schlachthausabfälle werden gekocht und durch Verbrennung direkt gebleicht, so daß sie in Fasern zerfallen oder zerfasern werden, die dann zu einem Filz mit direkt und gerb gegerbten Fasern verdichtet werden. Ferner wird der Filz gegerbt mit Tonerdesulfatlösung behandelt, getrocknet, mit einer Mischung von in Schwefelkohlenstoff und geeigneten Kohlenwasserstoffen gelösten und mit Kohlenwasserstoffen behandelten Haaren oder Lanapercha sowie mit gereinigtem Ostraffinierrückstand und mit dochgradig oxydierten Oelen so lange abwechselnd imprägniert und getrocknet, bis er nach dem letzten Trocknen die Konsistenz von Schleifwaren angenommen hat. K.

Schwefelverbindung Patent Nr 12415. R. S. Gerrard in St. Gallen (Schweiz). **Verfahren zur Herstellung einer Lederersatzmasse.** Gleichgerichtete Hanffasern werden in einer dünnen Lage auf einer glatten Unterlage ausgebreitet, mit einer Kautschuklösung getränkt und auf diese Lage wird eine zweite Lage gleichgerichteter, die Fasern der ersten Lage kreuzender Hanffasern ausgebreitet, die wieder mit einer Kautschuklösung getränkt wird. Hierauf bringt man in ähnlicher Weise weitere Lagen Hanffasern auf, tränkt diese jeweils mit Kautschuklösung und knockert schließlich das Produkt und walkt es. K.

Kunstleder Geopfeilerer (Patentklasse 29a und b).

D. R.-P. 236521 vom 26. V. 1910. **Zusatz** zum D. R.-P. 236481 vom 24. II. 1910. **Vereinigte Glanzstoff Fabriken A.-G. in Elberfeld. Aufwickeltrommel für Fäden.** Das Hauptpatent (vgl. Kunststoffe 1911, Seite 377) betrifft eine Aufwickeltrommel für Fäden, die es ermöglicht, den Faden in reibungslosem Betriebe kontinuierlich aufzuwickeln zu fördern. Die Oberfläche dieser Aufwickeltrommel ist in zwei Segmentgruppen von Stäben verlegt, welche radial zur Trommel und parallel zur Trommelachse drehbar werden, dabei wechselweise das aufgewickelte Faden erfassen und unter Seitwärtsverschiebung gegeneinander abgeben. Eine weitere Ausbildung dieser Aufwickeltrommel soll nach vorliegender Erfindung darin bestehen, daß zur Erzielung verschieden großer Trommeldurchmesser in Richtung der Trommelachse die einzelnen Stäbe der Trommel Ausbiegungen oder verschieden große Durchmesser oder dergl. erhalten. Sollte es beim Umlaufen des Fadens um die Trommel wünschenswert erscheinen, an einer Stelle der Trommel eine Spannung oder Entspannung des Fadens zu erhalten, so kann erst dies dadurch erreichen, daß man an gewünschter Stelle den Trommeldurchmesser auf die oben angegebene Weise vergrößert oder verringert. Als Beispiel wird die Veränderung der Trommeldurchmesser durch Einlagen T-förmiger Segmentstäbe gezeigt, deren Auflagerkante ansteigt und wieder abfällt. S.

D. R. P. Nr 239522 vom 26. V. 1911. **Zusatz** zum D. R.-P. 236484 vom 24. II. 1910. **Vereinigte Glanzstoff Fabriken A.-G. in Elberfeld. Aufwickeltrommel für Fäden.** Die Aufwickeltrommel nach dem Hauptpatent (vgl. Kunststoffe 1911, Seite 377) ermöglicht, einen Faden in reibungslosem Betriebe kontinuierlich seitwärts zu fördern. Zu diesem Zwecke ist die Oberfläche der Trommel in zwei Gruppen von Segmenten verlegt, die radial zur Trommel und parallel zur Trommelachse bewegt werden. Das



Wesen der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß zwecks Erzielung einer schrägen Bewegung der Segmente diese mit Stiften versehen sind, die in einer besonderen zylindrischen Kurve laufen. Die schräge Verschiebung der Segmentstäbe wird nun wie nach dem Hauptpatent durch wechselseitig entsprechende Erhöhungen und Vertiefungen am Umfange der Kurvenrinne zweier gegenüberliegenden Scheiben bewirkt, sondern diese Bewegung wird durch Stifte g herbeigeführt. Diese Stifte werden in einer Zylinderkurve d geführt, die auf dem Umfange einer der auf den Stäben der Trommel befindlichen Scheiben f beseitigten Scheibe e eingeritzt ist. Durch diese Anordnung und Verwendung einer besonderen Kurvenscheibe zur Erzeugung der erhaltenen Bewegung wird ein geringer Vorteil des Segmentstabkopfes erzielt, die Bewegung wird genauer, auch ohne die Verwendung eines Fadens. Eine Drehung des Segmentstabes um ihre eigene Achse wird durch Stifte verhindert, die in Schlitzen der Schlitze für die seitenweiche Segmentstäbe geführt werden. S.

Ovalre zu erhindern Patent Nr 10306, angemeldet am 3. II. 1901, deutsche Priorität vom 2. V. 1901, Beginn der Patentdauer 1. VI. 1911. **Hoesch Kunstseidefabrik A. G. in Gennes Aachen. Verfahren zur Herstellung einer für die Herstellung von Kunstseide zu dreh. geeigneten Kupferoxydcellulosekollodiumlösung.** Der Patent entspricht dem D. R.-P. Nr 231493, vergl. Kunststoffe 1911, Seite 114. S.

Oxydrerfindungen Patent Nr 51340 angemeldet am 23. X. 1910, franz. Priorität vom 28. X. 1909, Beginn der Patentdauer 11. VII. 1911. **Louis Marcus in Paris. Monodiazo- und Hydrazone.** Das Patent entspricht dem französischen Patent 411767, vergl. Kunststoffe 1911, Seite 74. S.

Azofarbstoffe Patent Nr 1002408, angemeldet am 23. XI. 1907, patentiert am 5. IX. 1911. **Emil Kunstmann jr. in Heidelberg. Verfahren zur Herstellung von Acetylcellulose.** Acetylcellulose, die mehr oder weniger wasserlöslich sind, nur dann nicht in der üblichen Weise in wässriger Lösung gefällt werden. Es wurde ein geeignetes Acetylcellulose und aus ihr hergestellte Produkte (z. B. Fäden). Anilin und deren Derivate, Naphthylamine und ähnlich auch aromatischen, wässrigen Lösungen. Man erhält auf diese Weise Lösungen von Anilinen (vergl. von solchen, die in Wasser nicht oder wenig löslich sind) in Acetylcellulosepräparaten in Gegenwart von Wasser und kann diese [illegible] Lösungen vor Herstellung von Färbungen nach üblichen Verfahren drucken. Man kann z. B. mit Diazoniumsalzen diazotieren oder, falls es sich um primäre Amine handelt, sie in Diazoniumverbindungen überführen und dann mit Phenolen, Aminen und deren Derivaten zur Herstellung von Azofarbstoffen kuppeln. Aus Anilin dann in bekannter Weise Anilinschwarz durch Oxydation in Gegenwart oder Abwesenheit der bekannten katalytischen Stoffe erzeugt werden. In wenigen Fällen wird aus Aminsalzen das Amin aus der Azetylcellulose entfernt, in der Regel erfolgt die Entfernung der Acetylgruppe oder leichter, wenn das Amin vorher aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt ist. Salze von Farbstoffen werden leichten entgegenmuss in Gegenwart von Ammoniak, wenn es sich um Salze von Basen handelt, und in Gegenwart von Essigsäure, wenn Salze von Säuren vorliegen. S.

Plastische Masse (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

Brillanten Patent Nr 12841 1910 Otto Ernst Hauptdel in Viktoria Dorf (Middlesex). Verfahren zur Herstellung von dauerhaftem Massen aus [illegible] Leder. Man befreit das verkleinerte Leder von dem Tannin und mischt es mit einer Lösung von Magnesiumchlorid in Salz- oder Schwefelsäure (oder einem Gemisch beider) den man Magnesiumoxyd zugesetzt hat, so daß das ganze eine plastische Masse darstellt, die man über Filzdrähte verteilt oder in Formen eindringt. Schließlich trocknet man die Gegenstände. K.

Brillanten Patent Nr 14067 v. J. 1910. E. C. R. Morde in London (A. I. 3da Tyldesweg 1 Hornsey, Crouch Mews Ludwigshafen a. Rh.). Gummiwaren. Als Einlage für verschiedene Gummiwaren wird Trikot allein oder in Mischung mit einer Wolle verwendet, das mit Gummi oder Kunststoffen imprägniert sein kann. H.

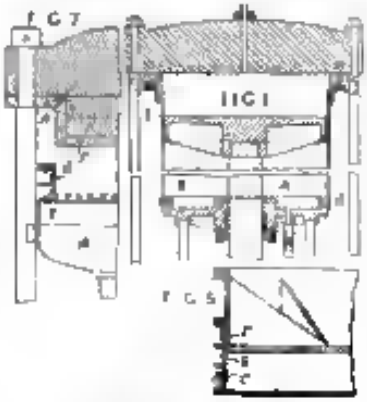
Brillanten Patent Nr 14730 v. J. 1910. S. S. De Corre in Holem (Pore) und H. Bridge in Coventry (Lancashire). Verfahren zur Gewinnung von Kautschukmilch aus Kautschukmilch. Der Kautschukmilch fließt von einem Behälter a in einen durch Dampf erhitzten Kessel d, in dem Rauch auf sie ein-

wirkt und den Kautschuk koaguliert. Dieser wird durch eine Transportschnecke q kontinuierlich abgeführt und gelangt auf die Walzwerke u, die er hintereinander passiert. Er unter diesen angeordneten Transportband w führt den Kautschuk in einen geheizten Kammer x, in der er nochmals geräuchert wird. Hierauf wird w nochmals angewalzt und in einer hydraulischen Presse gepreßt. H.

Brillanten Patent Nr 21076/1911. Herbert Henry Turner in Brownsown (Stafford). Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Kautschukmilch. Man erhitzt die Milch und setzt sie der Einwirkung ihre Oberfläche erweichender

Digitized by Google

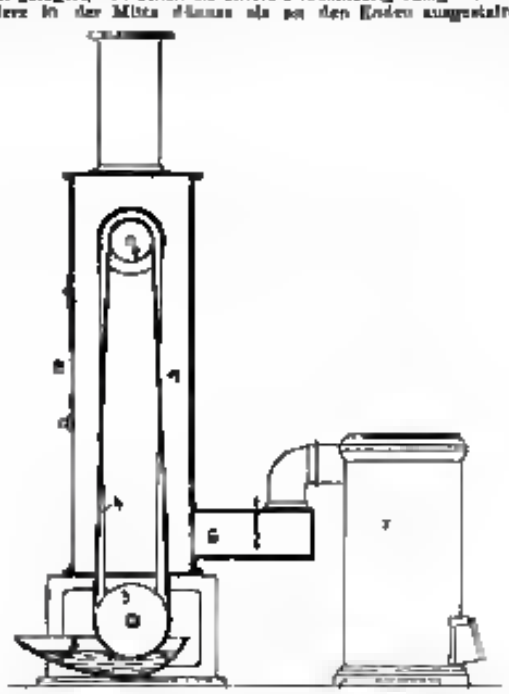
Dämpfe (Turpentin) aus, worauf man so lange und wieder vulkanisiert. K.



Britisches Patent Nr. 21118 v. J. 1910. Edward Brian Killan in London. Presse zur Herstellung von Kautschukgegenständen. Die Presse enthält einen festen Kasten B (Fig. 1) in dem die bewegliche Preßplatte verschoben werden kann, oder einen auf der unteren Preßplatte A befestigten Formzylinder B (Fig. 4 und 7), in den der Oberteil F paßt. Die den Kautschuk enthaltenden Formen werden zwischen den Preßplatten angeordnet, darauf wird die Luft aus dem Formraum entfernt und der Kautschuk gepreßt und vulkanisiert. H.

Britisches Patent Nr. 21719/1910. Hans Bergsykomakt in Gladsaxe-Grundtvig. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Glasplatten oder dgl. Man nimmt reine Azetylcellulose oder ein Gemisch von reiner Azetylcellulose mit anderer Zellulose oder gelatineartigem Material, die an sich nicht entzündbar sind und sowohl dem Temperaturwechsel als auch dem Wasser standhalten, und gießt sie auf eine Fläche, worauf man das Lösemittel verdampft. K.

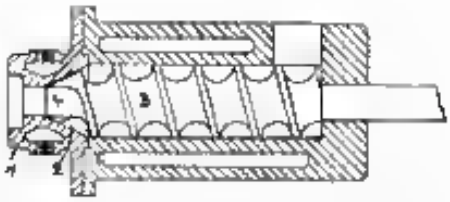
Britisches Patent Nr. 24325 v. J. 1910. Bertram Limited, Rob. Pascal Gillespie und Patrick Miller Murham in Edinburgh. Vorrichtung zum Koagulieren von Kautschuk durch Rauch. In einer Kammer 1 sind zwei Rohre 2 u. 3 drehbar gelagert, von denen die untere zweckmäßig halbrund ist, während die obere in der Mitte dünner als an den Enden ausgestaltet ist.



Ueber beide Rohre ist ein endloses Band 4 gelegt. Dieses taucht unten in ein die Kautschukmilch enthaltendes Gefäß 5 und wird demgemäß mit einer dünnen Schicht davon überzogen. Bei der Hindurchbewegung der Bandes 4 durch die Kammer 1 kommt die aufgetragene Kautschukmilch mit Rauch in innige Berührung, der durch Rohr 6 aus dem Ofen 7 in die Kammer 1 eingeleitet wird, so daß der Kautschuk schnell koaguliert. Durch Tun 8 dann dieses sodann vom Bande 4 entfernt werden. H.

Britisches Patent Nr. 1713/1911. Frederick Tolkien in The Circle Hexam East Barnet (County of Kent). Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Man mischt in der Kälte Chloride und Nitrate (des Kalziums, Zinks oder Bariums) und Formalin, sowie Glycerin und rührt dann Mehl in dieses Gemisch ein, worauf man erhitzt. K.

Britisches Patent Nr. 24738 v. J. 1910. George Jerram Owens in Edinburgh. Sodamandpatrone. Der Preßkopf 1 besitzt eine degelförmige Höhlung 2, in die der sondern, entsprechend



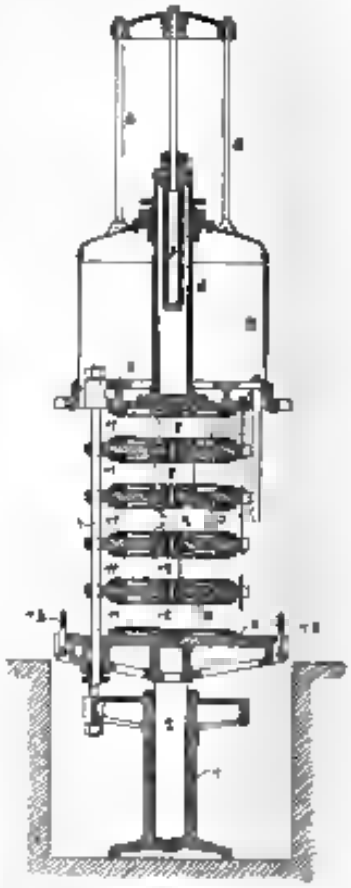
gestaltete Teil der Schnecke 4 paßt. Die Gänge der Schnecke sind am vorderen Ende tiefer gedreht und gehen allmählich in einen zentralen Kanal 4 über. Die Kautschukmasse wird hierdurch ohne plötzliche Richtungsänderung an dem im Preßkopf sitzenden Mundstück geführt. H.

Britisches Patent Nr. 10293/1911. Edouard Kandjatos in Paris. Verfahren zur Gewinnung von Glas. Es besteht aus zwei Glasplatten mit zwischenliegender gutem Schicht von gehärteter Gelatine, die mit Zucker, Fibrin, Protein und Glycerin gemischt worden ist. An Stelle der Gelatine dient auch Zein oder Verwendung finden. K.

Britisches Patent Nr. 18324/1911. Edouard Kandjatos in Paris. Verfahren zur Herstellung von verzuckertem Glas. Man behandelt die Mischel zur verwendende Gelatine in Form einer Schicht auf einer leicht flüchtigen und trocknenden Flüssigkeit (Aethylalkohol). K.

Französisches Patent Nr. 1811 (Zusatzpatent zu Patent Nr. 426457). Henry Debauge. Verfahren zur Reinigung von natürlichem und regenerierten Kautschuk und anderen in Kohlenwasserstoffen löslichen Substanzen durch Osmose. K.

Französisches Patent Nr. 431256. Société A. Ollus & Cie. in Frankreich. Vulkanisierpresse. Auf dem im Zylinder 1 beweglichen Kolben 2 sitzt die bewegliche Preßplatte 4 und ist auf den Stangen 5 geführt, welche den festen Preßkopf 6 mit dem Zylinder 1 verbinden. Der Kopf 6 trägt einen Druckwasserzylinder 6, in dem sich Kolben 7 bewegt, der durch Stangen 8 mit dem Kasten 9 in Verbindung steht. An der Kopfplatte 3 sind immer mittels Bolzen mehrere Zwischenplatten 10 aufgehängt, an denen die Formplatten 11 befestigt sind. Federnde Scheiben 12 suchen die zwischen die Formplatten 11 gebrachten Kerne, welche die vorgearbeiteten Kautschukgegenstände tragen, von den Formplatten abzudrücken. Nach dem Einlegen der Kerne in die Formplatten wird Platte 3 gehoben, so daß die Formen unter Zusammendrückung der Federn 12 geschlossen und gegen die Kopfplatte 3 gepreßt werden. Nunmehr läßt man den Kolben 1 abwärts gehen, dementsprechend senkt sich der Kasten 9 bis sein Flansch 13 auf die Platte 3 aufsetzt, an der er mittels der ebenfalls Klappschrauben 14 befestigt wird. Durch Einlassen von Dampf in den Kasten wird sodann die Vulkanisation bewirkt.



Nach deren Beendigung werden die Teile in die angedeuteten Reihenlage bewegt. H.

Französisches Patent Nr. 430487. Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung von kunstlichen Zellulosefäden und -platten zur Messung sowie Produkten daraus. Man behandelt Azetylzellulosederivate (Tetrachloräthan, Trichloräthylen, Pentachloräthan, Dichloräthylen oder Gemische dieser) mit oder ohne Alkoholen etc. in Gegenwart oder Abwesenheit von Mineral- oder anderen Substanzen, die in Tetrachloräthan unlöslich sind, mit Azetylzellulose. K.

Französisches Patent Nr. 431404. Jean Dykiewski. Verfahren zur Trennung des Kautschuks von den Harzen

Digitized by Google

in den ausgedehnten Bodenarten. Man behandelt die Materialien mit neutralen Lösemitteln (Schwefelkohlenstoff, Schwefel, Äthylchlorid, Chloroform) und zieht die dabei erhaltenen fettigen Massen in einem senkrechten Mischapparat, hierauf treibt man die Lösemittel in der Hitze und formaldehydhaltigem Wasser und preßt endlich das Produkt. K.

Französisches Patent Nr. 431 204. Henry Dunglas. **Verfahren zur Herstellung von nitrierten Zelluloiden aus Zellulosehydrat enthaltenden Stoffen.** Man behandelt Nitrocellulose oder Gemische dieser mit Acetylcellulose u. dgl. in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkohol mit mono- oder polyhalogenierten Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Naphthalin usw.) oder Nitrokohlenwasserstoffen oder endlich Phenolestern, sowie halogenierten Kampfer, Betonen usw. K.

Französisches Patent Nr. 432470. Scaliéh Comte-Vicomt. **Verfahren zur Herstellung einer Horn- oder Galalithmasse.** Man unterwirft zwei oder mehr übereinander liegende Platten aus Horn oder Galalith einem gewissen Druck in einer erhitzten Form. K.

Französisches Patent Nr. 432148. Paul Jacquemin, Robert Hinsch et Cyprien Villedieu. **Verfahren zur Herstellung einer elastischen verdrehfähigen Glasmasse.** Man nimmt eine Schicht aus Gelatine oder einem anderen plastischen, durchscheinenden entzünd- oder unentzündbaren Material, das man mit Formaldehyd unlöslich macht. Der Gelatine verleibt man Glycerin. Gelatine, löslich gemachten Gummi oder dergl. ein und bringt dann auf diese Schicht eine zweite aus unlöslicher Lösung (Zellulosederivate, Viskose, Acetylcellulose, Nitrozellulose usw.) und schließlich einen Lack auf. K.

Österreichisches Patent Nr. 50653. Leonhard Rosenmann in Eigen Tönnesmühle. **Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Quark.** Etwa 60% oder mehr enthaltender Quark wird ohne weiteren Wasserzusatz unter beständigem Rühren auf die Siedetemperatur des Wassers so lange erhitzt, bis er den anfangs eintretenden, klebrigen und zähen Zustand überwunden und die Annahme einer körnigen Größe angenommen hat. Hierauf preßt man das erhaltene Produkt, behandelt es mit Formaldehyd und trocknet es. K.

Österreichisches Patent Nr. 50656. Carl Milquet in Berlin. **Unter Verwendung von Acetylcellulose hergestellte Folien, insbesondere für photographische Zwecke.** Die Folien sind aus harten Schichten von Acetylcellulose oder Acetylcellulosemischungen und aus Schichten aus dehnbarem und biegsamem Material hergestellt. K.

Österreichisches Patent Nr. 50619. Dr. Heinrich Lissendgel in Feuerbach-Stuttgart. **Verfahren zur Herstellung plastischer aussteifbarer Massen.** In eine kochende Lehmlösung wird Faserstoff beliebiger Herkunft und mehrere Glycerin, ein Öl, ein Härtemittel (Thonerdesalze oder Chromate), Harzseife und gegebenenfalls Kautschuk und dergl. eingetragen und gut eingerührt. K.

Österreichisches Patent Nr. 50561. Compagnie Industrielle de Caoutchouc de l'Amérique in Paris. **Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Kautschuk mittels hydraulischer Flüssigkeiten.** Das Rohmaterial wird um dem Reinigen durch kleine Mengen einer Kautschuklösungsmittels (Schwefelkohlenstoff, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff) in gelatinösen Zustand übergeführt. Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Extraktor ist mit einer Knetvorrichtung versehen und schwingbar gelagert. Seine Verbindung mit der Destillierblase für die abgegossene Lösung und der zum Abzugen von Lösungsmittelresten bestimmten Pumpe erfolgt durch biegsame Rohre. K.

Österreichisches Patent Nr. 50588. The New Empire Rubber Works Limited in Euston (England). **Maschinen zur Herstellung hohler Kautschukgebilde.** Zwei übereinander angeordnete, auf- und abgehende Stempel stanzen aus zwei mit einem Lösungsmittel für Kautschuk bestrichenen Kautschukplatten zwei ungefähr ellipsische Stücke aus und drücken hierauf die Ränder der Stücke zusammen, so daß sich ein zur Vulkanisation fertiger Hohlkörper ergibt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 51044. Dr. Wolhemer Mangelsen und Hugo Bernhard in Basel. **Zellulosehaltiger undurchsichtiger Stoff.** Der Stoff ist der Hauptsache nach aus Acetylcellulose und Phenolestern der Benzol- und Naphthalinreihe (insbesondere wasserunlösliche phosphorsaure Ester) zusammengesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 51315. Dr. Leo Hachrich Baekeland in Yonkers (New York, V. St. A.). **Verfahren zur Herstellung von geformten Gegenständen.** Mindestens einer der bei der Kondensation von Phenol mit Formaldehyd erhältlichen und formbaren Zwischenprodukte wird zerkleinert in Formen gebracht, darin unter Druck bei Anwendung von Wärme gehärtet und sodann weiter erhitzt, wobei das Zwischenprodukt in ein nicht weiter kondensierbares, nicht mehr formbares und in allen Lösungsmitteln unlösliches Produkt übergeht. K.

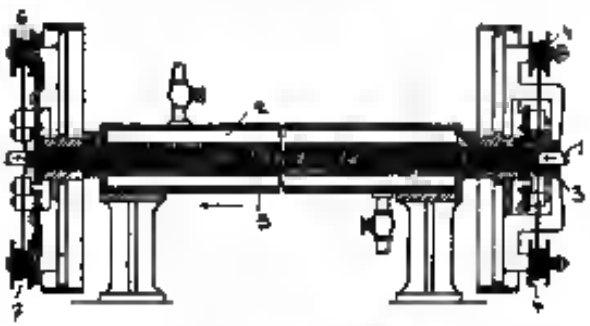
Schweizerisches Patent Nr. 51316. Dr. Leo Hachrich Baekeland in Yonkers (New York, V. St. A.). **Verfahren zur Herstellung einer Kondensationsmasse.** Mindestens einer der bei der Kondensation von Phenol oder Formaldehyd erhältlichen Zwischenprodukte wird mit einer Einlage (Faserstoff, Schmiermittel, wärmeleitender Stoff) versehen und dann unter Druck erhitzt, wobei es in ein unschmelzbares und unlösliches Produkt übergeführt wird. K.

Schweizerisches Patent Nr. 51339. Carl Milquet in Wilmersdorf-Berlin. **Unter Verwendung von Acetylcellulose hergestellte Folie insbesondere für elektrische Isolierungs- und photographische Zwecke.** Die Folie besteht aus wenigstens einer harten spröden Schicht aus Acetylcellulose und mindestens einer weicheren und biegsamen Schicht (Kunstharzersatzmittel, Stärkeöl, Nitrozellulose, Harz, Asphalt, Gelatine, Bernstein). K.

Amerikanisches Patent Nr. 1003214. Wilhelm Elsner und Otto Meyer in Hannover. **Reinigungsmittel für Kautschuk ohne Gerbstoffe.** Mit Azetonöl und Wasser extrahiert man aus dem Kautschuk oder der Gutta-percha die Harze und wasserlöslichen Verunreinigungen, worauf man das wässrige Extrakt von dem Azetonölextrakt trennt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1003781. Albert Hesse in Wilmersdorf-Berlin. **Verfahren zur Herstellung von Hornmischungen.** Man erhitzt die Hörner mit Säuren der Phthalsäure. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1004868. John R. Gammeter in Akron (Ohio). **Vorrichtung zum Vulkanisieren von Kautschukschläuchen und ähnlichen Gegenständen in heißflüssigen Lösungen.** Der Schlauch oder andere Gegenstand wird während der Vulkanisierung durch eine geheizte Kammer hindurchgeführt. Beim Eintritt in die Kammer wird ein Draht oder Band schraubenförmig um den Schlauch gewunden, schließt ihn während des Vulkanisation ähnlich wie eine Form ein und wird beim Austritt aus der Kammer wieder abgewickelt. Der Schlauch 1 wird ent-



weder von einem Haspel abgezogen oder direkt von der Schlauchmaschine in die Vulkanisierkammer 2 eingeführt. Beim Durchgang durch das Mundstück 3 wird Draht von den Spulen 4 abgewickelt und in Schraubenwindungen derart um den Schlauch gewunden, daß die einzelnen Windungen sich berühren. In dieser Umhüllung bewegt sich der Schlauch durch die in der Kammer 2 befindliche Führungsrohr 5 und wird dabei völlig vulkanisiert. Am anderen Ende der Kammer 2, wo der Schlauch herauskommt, ist eine Abwickelvorrichtung vorgesehen, die den Draht vom Schlauch ab und auf Spulen 6 und 7 wieder aufwickelt. Diese Vorrichtung arbeitet genau mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Umwickelvorrichtung am anderen Ende. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1004934. Rhwie Teylor in Kendrick. **Tonerhaltige Masse.** Gemisch aus Ton, vulkanisiertem und oxidiertem (oxydierbarem) Öl. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1006001. James E. Dunlap in Philadelphia (Pennsylvania). **Herstellung von Radiergummi.** Man erhitzt zu Harz reichen Kautschuk zum Schmelzen und läßt sodann die Masse abkühlen und sich setzen. K.

Französisches Patent Nr. 1005654. Paul Kastner in Lille (Frankreich). **Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Extrakte.** Man dampft die Extrakte (Farbstoff-, Tanninextrakte, Fruchtsäfte) zu dicker Konsistenz dadurch ein, daß man die Temperatur über die Verdampfungstemperatur steigert, und hierauf läßt man die erhitzten Extrakte im Vakuum expandieren. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1006276. Nicolaus Roll in Hannover. **Verfahren zur Herstellung eines Kautschukmischung.** Die erforderlichen Substanzen (Leinöl, Schwefelchlorür) werden in geeigneten Mischmaschinen unter Drehbewegung gemischt und sodann der Einwirkung von Alkali unterworfen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1009504. Kaetes Gaudelle in Hampshire in Harlesmuir (England). **Vorrichtung zur Behandlung von Kautschukerzeugnissen und dergl.** Die Vorrichtung besteht aus einer Kombination von Apparaten zum Erhitzen und Formen des Inhalts einer Serie von Formen und Vorrichtungen zum Bewegen der Formen, so daß jedes Element einen kontinuierlichen Kreislauf macht. K.

Google

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarifauskünfte und Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 230. Neutralis Wollfett (Wollschwefelfett). Zollsatz 2 Mk. für einen Doppelzentner. Dieses dem Lanolin ähnliche als neutrales Wollfett bezeichnete Ware soll an Stelle bei der Wäsche von Schafwolle gewonnenen und von Unreinigkeiten freien Wollfettes bestehen und zu Schmierzwecken bei technischen Artikeln Verwendung finden. Sie besteht in einer gebräunten talgartigen Masse mit starkem Wollfettgeruche. Bei der nachmaligen Untersuchung der dem Verzeichnis einer Chlorentwicklung der Probe mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure eine tief monogrüne Farbe ergeben. Die Ware ist also cholesterinhaltig. Weiter sind festgestellt worden: der Säuregrad auf 5,6, der Aschengehalt auf 0,06 Prozent, der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen auf 55,32 Prozent (davon unlöslich in Essigsäureanhydrid 19,58 Prozent, also Essigsäureanhydrid unlöslicher Anteil jedoch bei 7. Refraktion 11955 spezifische Drehung —25°). Aus diesen Feststellungen, besonders aus dem dunklen Farbe, dem starken Geruch und dem hohen Säuregrad ergibt sich, daß die Ware in einem aus von Wasser und groben dasselben Verunreinigungen, wie Sand, Wollhaaren usw. dergleichen, befreiten nicht mit Mineralöl versetzten Wollschweißfett besteht. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Wollschweißfett usw." Stichwort „Wollfett" und Stichwort „Adhäsiven". Herstellungsland Belgien.

Tarifnummer 250. Talg (Fettsäure). Zollsatz 10 Mark für einen Doppelzentner. Die als Talg bezeichnete Ware ist eine graubraune muchartige Masse mit mattfettartigem Bruch. Die chemische Untersuchung ergab: Säurezahl 168,3, Verseifungszahl 170,0, Jodzahl 33,7, freie Fettsäuren 41,0 Prozent (darin feste Fettsäuren 42,4 Prozent), Kohlenwasserstoffe (unverseifbare Anteile) 18,2 Prozent. Nach dem Gutachten der Amtschemiker ist die Ware der feste Anteil der destillierten Wollfette, der nach Abkühlen desselben und nach Bilterung der flüssigen Anteile zurückbleibt. Als Wollfettfettsäure kann die Ware nicht angesehen werden, da sie vielmehr, da der Gehalt an freien Fettsäuren 30 Prozent übersteigt, und da infolge des hohen Gehalts an festen Fettsäuren die Eigenschaft einer festen Fettsäure besitzt, wie diese zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Fettsäure" Stichwort „Oelsäure" Anmerkungen 2 und 3 zum Stichwort „Stearinsäure". Die Ware soll zu technischen Zwecken Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 869. Abschnitte von minderwertigem Stiefelleder. Zollfrei. Die vorgelegten Proben bestehen aus kleinen, unregelmäßig geformten, zusammengeschrumpften Abschnitten aus nicht weiter zugerichtetem, ungefärbtem, ähnlichgarem Schalleder. Die einzelnen Abschnitte sind fest durchweg von sehr dichter Beschaffenheit und leicht zerreißbar. Nach einem Gutachten der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg ist bei den Abschnitten eine Verwendung als Leder oder zu Lederwaren ausgeschlossen. Sie sind deshalb als Lederabfälle zollfrei zu behandeln. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Lederabfälle". Die Ware soll zur Herstellung von Degras Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 884. Wittogum Pendulum. Zollsatz 10 Mark für einen Doppelzentner. Die zum Imprägnieren als Witterungsschutz-Fertigstoff bezeichnete Ware ist ein mit Gummi und einer hünnen Kautschuklösung und dergleichen bestrichenes oder getränktes glattes Papier zur Zellstoffe die Fichtenmaschbestandteile. Das Papier ist in Papierstreifen in größeren Rollen in einer Breite von etwa 1 m dargestellt und wird als Packstoff für Lebensmittelpakete verwendet werden, wozu es sich seiner wasserabstoßenden Eigenschaft wegen auch eignet. Es ist nach der Tarifnummer 164 mit 12 Mark für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Papier" Ziffer 11. Herstellungsland ist England.

Bindemittel mit Zellulose und Gewebe. Tarifnummer 606. Unter den Bezeichnungen Kunstleder, Bindemittelerzeugnisse und Lederersatz sind bei näherer Zollstellen wasserdichte Gemische eingegangen, deren Uebersicht an dem Chagrinleder ähnliches Aussehen aufweist. Nachdem festgestellt worden war, daß die Ueberzug Zellstoff enthielt, wurden diese Gewebe zutreffend nach der Tarifnummer 606 mit 90 Mark für einen Doppelzentner verzollt. Da die Anwesenheit von Zellstoff nicht immer ohne weiteres zu erkennen ist und deshalb die Gefahr besteht, daß die Gewebe nach der Tarifnummer 603 oder 604 zum Zolltarife von 10 Mark oder 30 Mark für einen Doppelzentner abgelassen werden, ist die Zollstellen angewiesen worden, bei der Abfertigung derartiger Waren mit besonderer Vorsicht zu verfahren.

Tarifnummer 334. Mineralölbindemittel. Zollsatz 10 Mark zertragmäßig 6 Mark für einen Doppelzentner. Die Gebrüder Ichl bilden eine geruchlose, schwarze, mäßige Masse und bestehen zu 20 bis 10 Prozent Mineralschmieröl und 60 bis 80 Prozent gemahlenem Ton und Schmutz. Sie entstehen bei der Reinigung des Oeles als Filtrierrückstände. Es soll ihnen zwecks besonderer Ausnutzung (Extraktionsapparate) die von dem Antragsteller in den Handel gebracht werden, das Oel wieder gewonnen werden. Die Probe enthält nach dem Extrahieren ungefähr 47 Prozent Mineralschmieröl und 53 Prozent gemahlenen Ton. Sie ist hier die rohstoffartisch als Schmiermittel in Betracht kommt, als nicht besonders genannten verschiedenen Gemenge anzusehen und deshalb wie Mineralschmieröl der Tarifnummer 39 zuzumessen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Zeile 11. Herstellungsländer sind Rußland, Oesterreich, Belgien, Frankreich, England, Schweden. Nach dem Ergebnis der von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle berichteten chemischen Untersuchung sind gegen die Zuweisung der Ware zur Tarifnummer 239 Bedenken nicht zu erheben.

Tarifnummer 239. Rinderfett. Zollsatz 10 Mark, zertragmäßig 6 Mark für einen Doppelzentner. Die Ware stellt sich als Erzeugnis der Mineralölverarbeitung von schwachem Mineralölgeruche dar. Ihre Dichte beträgt bei 15° C. 0,918, ihr Schmelzpunkt liegt bei 21° C. und der Erstarrungspunkt bei 20,4° C. ermittelt worden. Tierische oder pflanzliche Fette, fette Oele und Harzöle sind nicht nachgewiesen worden. Die Ware ist daher als mineralisches Schmierfett nach der Tarifnummer 239 mit 10 Mark, zertragmäßig 6 Mark für einen Doppelzentner zu verzollen. Als Vaseline der Tarifnummer 284 kann sie mit Rücksicht auf den unter 30° C. liegenden Erstarrungspunkt nicht behandelt werden. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schmierfette" und Stichwort „Mineralöle", soweit Anleitung für die Zollstellen ergänzt. Teil III 37 A Abschnitt 2. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn. Die Untersuchung der Ware durch die Kaiserlich Technische Prüfungsstelle hat zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Äußere Beschaffenheit der Probe: schwarzbraun, dünnsalbig. 2. Geruch: schwach mineralölartig. 3. Dichte bei 15° C. 0,918. 4. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt zwischen 22,5° C. und 25° C. 5. Säuregehalt (SO3) 0,1 Prozent. 6. Harzöl: nicht vorhanden. 7. Tierische oder pflanzliche Fette und fette Oele: nicht vorhanden. 8. Verhalten des Aufstreichens auf Tuch: nach 2 Stunden nicht mehr sichtbar, eingetrocknet glänzend. 9. Verhalten beim Abkühlen der ätherweingeistigen Lösung: Ausscheidung dunkelbraunen klumpigen Stoffes. Da die für den Säuregehalt ermittelte niedrige Wert und unterhalb der Grenze liegt, bis zu welchen direkte oder indirekte Säuregehalt der Harzöle, das Erstarrungspunkt Ihnen Zusatz anderer Stoffe dergestalten Schmierfette anzeigen kann, erweisen, daß Oelsäure in der Ware nicht enthalten ist. Im übrigen sind die in der Tarifnummer 239 aufgestellten Untersuchungsergebnisse durch die Befund bestätigt worden. Zur Ergänzung der Unterlagen sind noch die vorstehend unter 1 und 2 aufgeführten Prüfungen ausgeführt worden. Da das Verhalten der Proben bei diesen Versuchen überhaupt dafür spricht, daß die „Schmierfett" der Tarifnummer 239 vorliegt, sind gegen die in Aussicht genommene Zollbehandlung Bedenken nicht zu erheben.

Tarifnummer 315. Sellgum. Zollfrei. Eine dunkelbraune, noch deutlich bewegliche Flüssigkeit, auf der Glasplatte nach bei längerer Erwärmung dünnen in tun Ueberzug bildend, in Weingeist, Aether, Petroläther und Benzol größtenteils löslich, mit Wasser nicht emulgierbar, selbstlos, Dichte bei 15° C. 1,09 6. Asche 0,06 Prozent (neutral). In den Destillaten wurden Phenole, Basen und Aniline nachgewiesen. Sie sind sulfonierbar und geben wasserlösliche Sulfonierungsprodukte. Nach der vom Chemiker getroffenen Feststellungen ihr Materialien sich die Ware als zum größeren schweren Steinkohlenteer bestehend. Die geringe Menge des petrolätigen Destillationsrückstandes (ungefähr 11 Prozent) spricht dafür daß es sich nicht um Sellgumöl handelt. Der Geruch der Ware läßt auf die Möglichkeit einer geringen Zusatzes von Holzteerprodukten schließen, ohne daß ein solcher — übrigens für die Zollbehandlung bedeutungsloser Zusatz chemisch sicher festzustellen wäre. Die Ware ist als schwerer Steinkohlenteer zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Steinkohlenteer". Die Ware soll zur Konservierung von Holz Verwendung finden. Herstellungsland ist England. Die seitens der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle vorgenommene chemische Untersuchung des Sellgums benannten Holzkonservierungsmittels hat die vorstehenden Prüfungsergebnisse bestätigt. Bei der Untersuchung wurde im einzelnen folgendes festgestellt: Das Sellgum ist ein stark dickflüssiges, dunkelbraunes, nach Steinkohlenteer riechendes Oel von der Dichte 1,04. Es löst sich leicht in Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Petroläther. Die Lösungen zeigen starke Fluorescenz. Der Aschengehalt des Oeles wurde zu 0,03 Prozent ermittelt. Das Oel enthält geringe Mengen Wasser. Durch Ausschütteln mit Salzsäure lassen sich beträchtliche Mengen von pyridinartig riechenden Basen gewinnen. Bei der Destillation gehen die ersten Anteile wenig unter 200° C. über. Es destillierten sodann: Destillat 1 bis 250° C. = 15 Prozent, Destillat 2 250—300° C. = 20 Prozent, Destillat 3 300—350° C. = 30 Prozent. Als Rückstand verbleiben 36 Prozent einer sehr zähen Masse. Alle Destillate sind schwerer als Wasser und lösen sich in Weingeist. Das Destillat 1 erstarrt nach kurzer Zeit und scheidet dabei beträchtliche Mengen von Naphthalin aus. Das Destillat 2 bleibt dünnflüssig, enthält erheblich Phenole, wird von starker Salpetersäure nitriert und von Schwefelsäure vollständig in wasserlösliche Verbindung übergeführt. Das Destillat 3 erstarrt nach längerem Stehen ebenfalls fast vollkommen und enthält Anthracen. Dieser Befund macht dann, daß die Ware überwiegend aus einem Gemisch von Destillationserzeugnissen der Steinkohle besteht. Daneben enthält die Ware in geringen Mengen anscheinend noch Holzteererzeugnisse. Auf die Anwesenheit derartiger Zusätze deutet die bei der Prüfung gemachte Beobachtung hin, daß das Sellgum im Gegensatz zu gewöhnlichem Steinkohlenteer eine Bläuung zeigt, beim Schütteln mit Wasser an diesem holzteerartig riechende, stark saure Stoffe abgibt, welche mit Eisenchlorid versetzt, Grünfärbung hervorrufen, und ferner daß das bei der Destillation zurückbleibende Pech zerdrückte Natronlauge beim Kochen dunkelbraun

Digitized by Google

färbt. In Anbetracht der beträchtlichen, aus den Destillationen 1 und 2 abgeschiedenen Mengen von Naphthalin und Anthracen ist anzunehmen, daß der Inhalt der Ware an Halbfertigerzeugnissen nicht erheblich ist. Das Seifengemisch trocknet auf Marmor oder Glas gestrichen nach einigtägigem Stehen oder auch längerem Erwärmen nicht ein und kann dadurch nicht als Lack der Tarifnummer 313 angesehen werden. Für die Tarifierung die Ware kommen nur die beiden Tarifnummern 241 und 245 in Frage. Es ist hiervon die Tarifnummer 245 die zutreffendere da das Seifengemisch nach dem Ergebnis der Destillation in seiner Zusammensetzung von unveränderten Steinkohlenteer das Tarifnummer 241 nicht anerkennbar übersteigt.

Tarifnummer 247. Kampelin Lederschmiere. Zollsatz 15 Mark für einen Doppelzentner. Die Kampelin Lederschmiere begeichnete Ware besteht in einer dünnen, dickflüssigen Masse von schmierartiger Gelinge und tigenartigem, an erhitztem Leder erinnernden, jedoch nicht intranigen Geruche. Nach Angabe des Fragestellers soll die Ware aus einer Mischung von Fischtran, Oleyvandl Gummi, Wasser, Unschlitt und Schwarzöl bestehen und dazu geeignet sein, als Lederschmiere wasserundurchlässig und weich zu machen. Die Ware ist in Gläsern, mit übergreifenden Deckeln versehenen Büchsen aus Weißblech verpackt. Die chemische Untersuchung der Ware hat ergeben, daß Kampelin zu der Hauptsache aus verseifbaren Fetten und fetten Oelen besteht, daneben aber auch beträchtliche Mengen beschleunigten Mineralöls und erhärtetem Zu Prozent Wachs enthält. Als eine unter der Tarifnummer 241 zweckmäßige unter Verwendung von Wachs, Fetten und Oelen hergestellte Schuhwichse kann die Ware nicht angesehen werden da sie, auf Leder aufgetragen, in die Unterlage eindringt und beim Reiben mit einem Lappen oder beim Bürsten keine hohe Oberfläche bildet. Kampelin ist daher mit Rücksicht auf die 5 Prozent erheblich überschreitenden Gehalt an Wachs als ein mechanisches Gemenge von Wachsalbe — einem Gemisch von Bienenwachs und fetten Oelen — und von Schmiermitteln der Tarifnummer 240 zu behandeln und ein unbeschreibtes Wachs zu verseifen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Wachsalbe" Absatz 1. Herstellungsland ist Ungarn.

Tarifnummer 248. Schmiermittel. Zollsatz 12 Mark vertragsmäßig 7,50 Mark für einen Doppelzentner Rohgewicht. Die vorgelegte Probe Schmiermittel ist eine durchscheinende dickflüssige Masse von gelbbrauner Farbe. Die Ware gibt nach dem Gutachten des Amtschemikers mit Wasser eine alkalisch reagierende Flüssigkeit. Sie enthält 2,35 Prozent Wasser 10,80 Prozent Mineralbestandteile 86,85 Prozent organische Bestandteile. Die mineralischen Bestandteile enthalten Kohlensäure Kalium und Natron. Die organischen Bestandteile bestehen in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen mit geringen Mengen Naphthensäuren. Letztere sind mit dem Kalium und Natrium als Salze oder Seife in der Ware enthalten. Die doch unreinen Salze sind erst durch das Verseifen der Schmiermittelbestandteile entstanden. Die Naphthensäuren sind Karbonsäuren der Naphthene. Die Ware stellt hochdickende Kohlenwasserstoffe dar die durch naphthensaure Salze in wasserlösliche Form gebracht werden sind. Sie ist also ein Gemisch von Mineralöl mit mehr oder weniger verseiften organischen Säuren zu bezeichnen. Die als Schmiermittel dienende Ware ist nach der Tarifnummer 248 mit 12 Mark vertragsmäßig 7,50 Mark für einen Doppelzentner Rohgewicht zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schmiermittel" Ziffer 2. Herstellungsland ist Ungarn. Die Ware ist von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle untersucht worden. Die Untersuchung hatte folgendes Ergebnis: Kohlenwasserstoff 53,6 Prozent Natriumsalze organischer Säuren 28,0 Prozent, Natriumsulfat (Na SO) 6,0 Prozent, Wasser 4 Prozent Verlust 9 Prozent. Das scheinbare Molekulargewicht der organischen Säuren wurde zu 320,8 ermittelt. Danach ist anzunehmen daß das Schmiermittel aus einem stark schwefelsäurehaltigen Abfallerzeugnis durch Neutralisation der darin enthaltenen freien Säure mittels Alkalien dargestellt ist. Die bei der Neutralisation entstandenen Natriumsalze organischer Säuren können als Seifen im Sinne des Zolltarifes nicht angesehen werden, denn nach dem ermittelten relativ niedrigen Molekulargewicht handelt es sich nicht um Fettsäuren wie sie zur Bildung von Seifen infrage kämen. Auch Wolfsäure- oder Harzsäuren konnten nicht nachgewiesen werden. Eine genauere Kennzeichnung dieser Säuren ist nicht als ausführbar. Die Zolleinstellung der Ware ist hiernach als unrichtig anzusehen.

Tarifnummer 372. Lecithin-Albumin. Zollfrei. Ein gelbliches Pulver erhielten nach der Angabe des Fragestellers als Nebenerzeugnis bei der Lecithingewinnung aus Eigelb bestimmt und zur Herstellung von Nähr- und Kräftigungsmitteln, sowie als Zusatz zu Backwaren, Schokoladen unter Verwendung finden soll. Es gelangt in größeren Papierbeuteln, auf Wunsch auch in Gummibeuteln mit Etikette und wird angeblich nur an Fabrikanten und Apotheken zu Weiterverarbeitung geliefert. Nach der chemischen Untersuchung enthält die Ware 11,1 Prozent Stickstoff (entsprechend 69,2 Prozent Stickstoffsubstanz) und 9,2 Prozent wasserlöslichen Anteil. Die Zerlegung durch Verseifung ergab bei einer Säurezahl von 36 und einer Verseifungszahl von 119 als Umsetzungsprodukte neben dem vorhandenen Eiweiß (Vitellin) die Produkte des Lecithins Fettsäure und Phosphorsäure. Nach der Untersuchung bildet Eiweiß (Vitellin) und Lecithin die Bestandteile der Ware und zwar beträgt der Gehalt an Lecithin etwa 25 bis 33 Prozent. Da Eigelb nur bis zu 1 Prozent Lecithin enthält, ist die Ware weniger als Nebenerzeugnis bei der Lecithingewinnung als vielmehr ein unmittelbares Erzeugnis aus Eigelb, dem lediglich das Wasser und das Fett, aber kein Lecithin entzogen ist. Nach dem Gutachten der Medizinalbehörde in Hamburg dürfte die Ware unmittelbar als Stärkungsmittel verwendet werden. Die Ware ist, falls sie nicht nach Verpackung und Aufmachung erkennbar, als Verwendung als Heil- und Kräftigungsmittel bestimmt ist wie der den Hauptbestandteil bildende Eiweißstoff Vitellin, nach der Tarifnummer 372 zollfrei zu belassen. Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Eiweißstoffe" Absatz 1. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 336. Seifenöl grün. Zollsatz 20 Mk für einen Doppelzentner. Eine leichtbewegliche, nach Steinkohlenteerölen riechende grasgrüne undurchsichtige Flüssigkeit die dazu dient, Nutzholz durch Anstrich oder Einpressung gegen Fäulnis zu schützen und zugleich zu färben. Nach dem Ergebnis der chemischen Untersuchung ist sie frei von Harzen und Weingeist und stellt sich als eine zubereitete Farbe dar die bei einem Gehalte von 1,8 Prozent an Anilin (vorwiegend Essig Blau und Chrom) und ungefähr 90 Prozent an Steinkohlenteerölen in der Hauptsache durch Zusatz von Bleiblau und chromsaurem Blei (in der Mischung Grün ergebend) zu dem als Bindemittel dienenden Steinkohlenteerölen gewonnen ist. Die Ware ist, obwohl sie in Anmeldungen für den Kleinverkauf oder nicht in solchen eingeht, als nicht beim vierten genannte zubereitete Farbe zu verzollen. Amtliches Waren Verzeichnis Stichwort „Farben usw." Ziffer 3c und 4. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 372. Gelatinefolie Kinolin. Zollfrei. Die von dem Fragesteller vorgelegten, als „Eiweiß in getrockneten Zustand 1. silbar 2. für technische Zwecke" bezeichneten Warenproben stellen hellgelbe, durchsichtige dünnartige Blättchen und Stäbchen dar die auf der Zunge langsam löslich sind und einen sehr schwachen Geschmack auch überhaupt haben. In der Probe 2 für technische Zwecke finden sich außerdem auch orangerote und dunkelrote Stäbchen sowie vereinzelte Verunreinigungen vor. Nach dem Gutachten der Technischen Prüfungs- und Lehranstalt der Verwaltung der Zölle und indirekten Steuern in München lösen sich beide Proben in Wasser fast vollständig unter Bildung einer trüben Flüssigkeit auf. Der geringe wasserunlösliche Anteil beträgt bei Probe 2 etwas mehr als bei Probe 1. Die erhaltenen Lösungen reagieren neutral, schäumen stark beim Schütteln und geben auf Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure beim Kochen reichlich flockige Ausscheidungen. Durch Zusatz von Salzsäure Salpetersäure Gerbsäure Schwermetallsalz- und Neutralsalz-Lösungen, sowie von Weingeist und von den selben schon in der Kälte Eiweiß gefällt. Werden die filtrierten erhaltenen Lösungen mit Aether ausgeschüttelt, so entsteht eine starke Fällung. Beide geben mit ammoniakalischer Ammoniumsulfatlösung frische Lösungen. Bei Zusatz der doppelten Menge gesättigter Ammoniumsulfatlösung tritt Fällung von Albumen ein, dennoch geben beide Proben die Millon'sche die Liebermann'sche, die Adamkiewicz'sche die Biuret und die Xanthoprotein-Reaktion und halten sämtliche für deutliche Anzeichen für getrockneten Hühnereiweiß vorgeschriebenen Proben. Werden die Lösungen von je 1 Gramm der beiden Proben in 25 ccm Wasser mit starkem Weingeist versetzt, so fallen die Eiweißkörper vollständig aus. Werden diese mehrmals filtriert und mit Wasser angerührt so geben nur sehr geringe Mengen reinder in Lösung. Nach den angeführten Untersuchungsergebnissen enthalten die beiden Proben weder Fremdeiweiß, Kleber Gelatine oder Kasein (Käsestoff) noch Dextrin oder Gummi. Bisweilen dürfte ein Zusatz von Kochsalz oder Zucker nachgewiesen werden. Beide Proben sind hiernach als lediglich getrocknetes Hühnereiweiß zu verzollen. Amtliches Waren Verzeichnis Stichwort „Eiweiß" Ziffer 2. Die Ware soll bei der Herstellung von Kondiswaren, sowie beim Prägeleder und Kleben von Papier Verwendung finden. Herstellungsland ist Italien. J. B.

Technische Notizen.

Verfahren zur Darstellung von Zelluloselösungen von Dr. Wilhelm Traube in Berlin. (Deutsche Patent-Anmeldung T. 11414 vom 9. 1. 1911.) Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Zellulose oder Zellulosehydrat unter Verwendung von Auflösungen von Kupferhydroxyd in Lösungen von aliphatischen Diaminen behandelt. — Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß die niedrigen und aliphatischen Lösungen der Alkylendiamine (z. B. des Äthylendiamins, Trimethylen, Tetramethylendiamins) unverhältnismäßig große Mengen Kupferhydroxyd aufzunehmen vermögen. Solche Lösungen können ähnlich der Schweizerischen Lösung Zellulose Zellulosehydrat, Oxycellulose usw. auflösen, wobei der Gehalt der Kupferoxyd-Äthylendiaminlösung an Äthylendiamin von 2 bis 8% in sehr beachtlichen Zahlen. Zur Auflösung der Zellulose aus einer solchen Lösung dürfte es unterlassen nur etwas sehr viel größeren Menge Säure als zur Ausfällung aus der Schweizerischen Lösung etwa auf die Beschaffenheit der auszufällenden Zellulose von erheblichem Einfluß sein.

Verfahren zur Darstellung von Batadian und seinen Homologen. Von Dr. Gens Rosenstiehl in Neuilly bei Paris. Deutsche Patent-Anmeldung A. 19190. Kl. 12o, vom 1. August 1910. Das

Digitized by Google

vorliegende Verfahren betrifft die Darstellung von für die Herstellung von kautschukähnlichen Produkten wichtigen Butadien-Derivaten durch Kondensation von Vinyl-Halogeniden miteinander oder mit substituierten Vinyl-Halogeniden und Hilfe von Magnesiummetall. Man kann bekanntlich diese Reaktion auch ausführen, wenn man z. B. ein Vinyl-Halogenid mit Natriummetall erhitzt. Die Reaktion erfolgt aber dabei nur träge und unvollständig, da ein so starkes Erhitzen das Produkte infolge der großen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffes schwierig ist. Man könnte auch eine Kondensation mit Aluminiumchlorid zwischen einem Vinyl-Halogenid und einem Vinyl-Kohlenwasserstoff bewerkstelligen, wobei die Reaktion bei Verwendung eines künstlichen Druckes günstiger verläuft (vgl. Elbs, die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoff-Verbindungen II, S. 591, S. 13, Zeilen 8 und 1 von unten). Diese Verfahren geben aber keine befriedigenden Resultate. Weit bessere Resultate erhält man bei der Verwendung von Magnesium als Kondensationsmittel, indem in ätherischer Lösung oder in benzol-ätherischer Lösung gearbeitet wird. Hierbei erfolgte die Reaktion bei niedriger Temperatur und regelmäßig. Geht man von einem Vinyl-Halogenide aus und kondensiert dieses mit alkylsubstituierten Vinyl-Halogeniden und mittels Magnesium, so verläuft die Reaktion derart, daß neben den Hauptreaktionen d. h. der Bildung eines Alkyl-substituierten Butadiens lediglich solche Nebenreaktionen verlaufen, welche ebenfalls Butadiene oder deren Homologe ergeben, so daß das Endprodukt der Reaktion zwar aus verschiedenen Butadien-Derivaten bestehen, die aber ebenfalls zu kautschukartigen Produkten, welche mit salpetriger Säure das Harriessche oder Alexanderscher Nitrosit-Derivat geben, weiter polymerisiert werden können. Der Reaktionsvorgang soll durch folgende Gleichung erläutert werden:

$$CH_2\,CR'' + ClR\,CR'R''' + Mg = MgR_2 + ClR\,CR_1\,CR_2\,ClR$$

worin R ein Halogenatom, R' ein Alkyl (gegebenenfalls Aryl) oder Wasserstoff darstellen kann. Die so erhaltenen Butadien-Derivate können nach bekannter Art, z. B. mit einer Säure im Autoklaven (Houchardat-Tilden), oder durch das Einhusa des Sonnenlichts, oder ergar durch Stehenlassen, oder durch Einwirkung ultravioletter Strahlen etc. in die, in Benzol unlösliches Nitrosit ergebenden Kautschuk-Derivate umgewandelt werden.

Beispiel: 107 g Vinylbromid werden langsam zu 31 g Mg, das sich in 100 ccm wasserfreiem Äther befindet, zutropfen gelassen. Nach erfolgtem Eintritt des Magnesiumalkylidenhalogenides wird langsam 71 g β-Chlorpropylen zutropfen gelassen. Nachdem die stürmische Reaktion vorüber ist, wird noch einige Zeit erwärmt, dann das Ganze auf ein Gemisch von Eis und verdünnter Essigsäure gegossen und aus dem Reaktionsprodukt das Isopren destillativ fraktioniert. S. P. 35. Statt Äther kann man wegen der Flüchtigkeit der beiden Siedepunkte, auch wasserfreies Benzol als Lösungsmittel nehmen, jedoch ist die Anwendung einer gewissen Menge Äther stets zweckmäßig. Das Produkt besteht hauptsächlich aus Isopren, d. h. Monomethyl-Butadien, es enthält aber auch in geringerer Menge einfaches Butadien, das eventuell als Gas entweicht und durch eine Eiskühlung aufgefangen werden kann, sowie Dimethyl-Butadien.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Butadien und seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß halogensubstituierte Vinylverbindungen für sich, aber in Mischung mit einem anderen halogenierten Vinylkohlenwasserstoff der Einwirkung von Magnesium unterworfen werden.

Regenerierten Terpentinöl. Von Prof. Dr. J. Marcusson. (Mitt. d. Mat.-Prüf.-Amt.) Es wird als Nebenprodukt bei der synthetischen Darstellung von Kampfer aus amerikanischem Terpentinöl gewonnen. Diese Industrie hat bekanntlich in den letzten Jahren große Bedeutung erlangt. In folgender Tabelle sind die Eigenschaften von zwei hier untersuchten Proben regenerierten Terpentinöls den Eigenschaften reinen amerikanischen Terpentinöls gegenübergestellt. Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, unterscheiden sich die beiden regenerierten Terpentinöle aus dem ursprünglichen Oel durch höheres Drehungsvermögen, niedrigere Brennzahl, größeren Gehalt an schwefelhaltigen unlöslichen Anteilen und auch durch einen Siedepunkt. Probe d zeigt außerdem erniedrigtes spezifisches Gewicht und geringes Drehungsvermögen. Die zum Teil beträchtlichen Verschiedenheiten in den Eigenschaften der beiden regenerierten Terpentinöle untereinander erklären sich dadurch, daß verschiedenartige (z. T. patentierte) Verfahren sowohl zur Gewinnung des künstlichen Kampfers wie zur Regenerierung des Terpentinöls benutzt werden. Die Ueberführung des Terpentinöls in Kampfer beruht darauf, daß zunächst in Terpentinöl z. B. bei Gegenwart einer Lösungsmittels Salzsäure eingeleitet wird. Dabei scheidet aus festes Pinenhydrochlorid aus, das durch Behandeln mit feste, Natriumphenolat oder anderen salzsaureabspaltenden Mittelen in das dem Pinen isomere Kampfen übergeführt wird. Letzteres wird in Isoborneol umgewandelt und dieses zu Kampfer oxydiert. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß Pinen direkt durch Erhitzen mit gewissen organischen Säuren in Isoborneolester übergeführt wird, den man dann verseift und schließlich oxydiert. Letztere Darstellungsweise ist aber nach Semmler[1] nur untergeordnete Bedeutung. Bei der Gewinnung von Kampfer nach ersterem Verfahren wird durch Eleiten von Salzsäure in Terpentinöl neben dem festen mitter es verschiedenen Pinenhydrochlorid ein flüssiger Anteil als Nebenprodukt erhalten, der zur Herstellung des regenerierten Terpentinöls dient. In diesem flüssigen Anteil sind enthalten[2]) ein dem festen Pinenhydrochlorid isomeres flüssiges Chlorhydrat des Pinens, ferner unter Isomerisation aus Pinen entstandenes Limonenchlorhydrat und wahrscheinlich auch Limonenmonochlorhydrat. Spaltet man nun die Salzsäure wieder ab, so nach Literaturangaben z. B. durch Destillation über Kalk geschieht, so erhält man außer Pinen und dimeren Pinenen infolge der hohen Reaktionstemperatur auch isomerisierte Polymerisationsprodukte wie Terpinolen und Terpinen, und ist auch noch Cymol. Alle diese Stoffe können also im regenerierten Terpentinöl enthalten sein. Da sie in der Mehrzahl höher als Pinen (Siedep. 156°) und zum zum gegen 175° sieden, ist es erklärlich, daß die beiden hier geprüften regenerierten Terpentinöle weit höheren Siedebeginn als reines Terpentinöl zeigen und im wesentlichen zwischen 150 und 175° destillieren. Die großen Unterschiede im Siedeverhalten des ursprünglichen und des regenerierten Terpentinöls dienen eine Handhabe zum regenerierten Terpentinöl in einer Probe nachzuweisen. Verdacht auf Gegenwart regenerierten Oels liegt dann vor, wenn einer, wie es für Terpentinöl normal ist, 71—80% einer Probe bis 162° übergehen. Dabei ist vorausgesetzt, daß andere Zusätze wie Kleinöl, Benzin usw. durch besondere Prüfung ausgeschlossen sind und daß nicht alte verdorbene Terpentinöle vorliegen.

Webella. Während bei Linoleum ein grundgewebe aus Jute mit einem oberen Ueberzug aus oxydiertem Leinöl, Harzen, Kornmehl und Erdfarbstoffen versehen wird, haben neuerdings die Gummiwerke Elbe A.-G. in Pirna-Sachsen besonders für Wandverkleidungen bestimmtes Webestoff Webella in erfunden, bei dem die Fäden nicht angeschnitten sind und es dekorative Wirkungen das dabei zur Verwendung gelangende Garn edelst aus Holzstoff dargestellt zu sein, die Fäden aus Jute ist jedoch. Das Erzeugnis ist unempfindlich gegen Wasser und Seife, Licht und Wärme in verschiedenen Dessins hergestellt, macht Webella einen sehr guten Eindruck und dürfte außer zu Wandverkleidungen auch sonst vielfache Verwendung finden, ähnlich wie Linoleum und Wachstuch.

[1]) Die ätherischen Oele 1906 Bd. 3 S. 353.
[2]) s. a. O. Bd. 2 S. 190.

Eigenschaften regenerierten Terpentinöls im Vergleich zu amerikanischem Terpentinöl.

Art der Probe	Aeußere Erscheinungen (in dem dicker Schicht)	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Brechungsexponent bei 15° C	Optisches Drehungsvermögen α	Brennzahl	Verhalten beim Behandeln: mit —10° C kalte Salpetersäure	Verhalten beim Behandeln: 20 ccm mit 10 ccm Eisessig und 1 ccm Schwefelsäure 1,84 bei 40 °C	Siedeanalyse: Siedebeginn C°	Siedeanalyse: 155 bis 162 C° ohne %	Siedeanalyse: bis 165 C° ohne %	Siedeanalyse: bis 175 C° ohne %
Amerikanisches Terpentinöle	dünnflüssig, wasserhell gelblich, milder Geruch	0,864 bis 0,871	1,4710 bis 1,4731	zwischen +9 bis +14°	2,11 bis 2,3	völlig klarlich	1—11	146	70—80	20—25	
Regeneriertes Terpentinöl a	dünnflüssig, hellgelb, wie der Terpentinöl geruch	0,8736	1,1765	+6,7°	2,04	desgl.	14	144	—	IR	70
Regeneriertes Terpentinöl d	desgleichen, aber mit unangenehmem Nebengeruch	0,8550	1,4762	+1,08°	1,8	desgl.	13	[illegible]	—	—	100

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zelluloid und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstherzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wimbolden), Dozent Dr. Ernst Berl (Zürich), Professor Max Bottler (Wiesbaden), Professor Dr. E. Brossard (Darmstadt), Dr. Rudolf Dittmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Hirschberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fanke (Berlin), Dozent Ing. Emmerich M. Gerstenmayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Hoenles (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Soest), Professor Dr. P. W. Hirschsohn (Berlin), Direktor Julius Hübner (Mannheim), Chefchemiker H. Jentgen (Piwowski-Posen), Professor Dr. A. Jaeglinn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Berlin), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Messot (Krefeld), Dr. Carl Pietzl (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Valentin Sulzer (Wien), Ingenieurrat Dr. Karl Sievers (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. K. Wichelhaus (Berlin), Edwin C. Worden (Milburn, N. J.)

und weiteren Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

1. März 1912 | Diese Zeitschrift erscheint jeweils zum 1. und 15. des Monats. Bezugspreis ... | 2. Jahrgang Nr. 5

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Kalander für Kautschuk.

Von Ingenieur L. Hoffmann in Berlin-Friedenau.

Die fertig gemischte Kautschukmasse dient in der Regel nicht unmittelbar zur Herstellung von Kautschukwaren, vielmehr wird die Masse zunächst in die Form eines Zwischenprodukts gebracht, aus dem die verschiedenen Gegenstände zusammengesetzt werden. Dieses Zwischenprodukt ist die sogenannte Kautschukplatte, die in der weiten Erfinderfirma Stärke durch den Kalender hergestellt wird. Dies ist ein Walzwerk mit zwei oder mehreren übereinander angeordneten horizontalen Walzen, die geheizt und gekühlt werden können und deren Entfernung voneinander durch eine Parallelstellvorrichtung genau eingestellt werden kann. Entsprechend der besonders bei dünnen Platten erheblichen Arbeitsleistung sind die Walzen sehr kräftig; bei einer Länge von etwa 1200 mm beträgt der Durchmesser 500 bis 550 mm, indessen sind längere Walzen, z. B. von 1500 mm Länge und stärkere beispielsweise von 750 mm Durchmesser, heute keineswegs selten. Meist laufen die Walzen in Rutschschmierlagern und sind unter Dampf geschliffen und hochpoliert. Für einzelne Sonderzwecke verwendet man auch mit profilierten Walzen. Bei den zum Ziehen der Kautschukplatten dienenden Kalandern laufen die Walzen mit der gleichen Geschwindigkeit vielfach mit vier Umdrehungen in der Minute. Die Herstellung der Platten erfolgt im allgemeinen auf zweierlei Art. Bei dem einen Verfahren wird das vorgewärmte plastische Material auf der einen Seite der Maschine zwischen die Walzen gegeben und tritt an der anderen Seite in einer der Einstellung der Walzen entsprechenden Stärke heraus. Die Abbildung 1 zeigt die vordere Ansicht eines Zweiwalzenkalanders, der Arbeiter hält hier eine größere Menge Kautschukmasse gegen die Walzen, welche ziemlich eng gestellt sind, so daß eine verhältnismäßig dünne Platte gezogen wird.

Auf dieser Abbildung ist noch recht gut die Einstellvorrichtung für die obere Walze zu erkennen; die untere Walze liegt hinten im selben Kalander in festen Lagern. Zur Einstellung dienen vertikale auf die Walzenlager wirkende Preßschrauben, die durch Schneckenräder und Schnecken auf einer Handradwelle gedreht werden können. Links vom Arbeiter sitzt auf der unteren Walze das große Antriebezahnrad; rechts befinden sich die beide Walzen verbindenden Koppelräder, sämtliche Räder sind vorzüglich in Schutzkästen eingeschlossen. Der zwischen den Walzenständern unten unmittelbar vor den Füßen des Arbeiters befindliche Blech ist das Trittbrett für eine Momentanausrückvorrichtung, die bei einer solchen gefährlichen Maschine sehr wichtig ist. Auf der Rückseite des Kalanders (s. Fig. 2) wird die angewalzte Platte zusammen mit einem von einer Holzrolle mit abwickelnden Schutzstreifen entsprechenden Blatt auf eine weitere Rolle aufgewickelt, die bei der veranschaulichten

Fig. 1. Vorder-Ansicht eines Zweiwalzenkalanders.

Fig. 2. Rückseite des Kalanders

Maschine von Hand gedreht wird. Diese Einrichtung ist zwar für viele Zwecke die Fabrikation völlig ausreichend, handelt es sich aber darum, mehr dünne Platten herauszustellen, oder kommt es mehr auf genau gleichmäßige Stärke der Platten an, dann benutzt man besondere mechanisch angetriebene Aufwickelvorrichtungen, die später noch erwähnt werden.

Während man bei dem beschriebenen Verfahren Platten von beliebiger Länge herstellen kann, da die verarbeitete Masse ohne weiteres ergänzt werden kann, ergibt das zweite Verfahren nur Platten deren Länge dem Walzenumfang entspricht. Hierbei läßt man die Kautschukmasse um die untere Walze herumlaufen, so daß diese von einer Schicht in der gewünschten Stärke umgeben wird. Nunmehr schneidet man durch einen schmalen Schnitt parallel zur Walzenachse den Kautschuk auf der Walze durch und zieht die Platte vom nun unteren Walzen ab. Derartig erhaltene Platten verwendet man vielfach zur Fabrikation chirurgischer Weichgummigegenstände, Luftkissen, Hutbeutel usw.

An Stelle des früher beschriebenen, früher allgemein üblichen Zweiwalzenkalanders verwendet man heute zum Ziehen von Platten meist Kalander mit mindestens 3, vielfach auch mit 4 bis zu 6 Walzen. Eine größere Anzahl von Walzen ist — abgesehen von Sonderzwecken — zweckmäßig, wenn besonders dünne Platten gezogen werden sollen. Einen Dreiwalzenkalender moderner Bauart zeigt die Figur 3, die mittlere Walze liegt in festen Lagern und trägt auf dem einen Zapfen das große Antriebszahnrad, während die Lager der oberen und der unteren Walze im Walzengestell verschiebbar angeordnet sind und durch eine Stellvorrichtung je nach der Dicke der Platten eingestellt werden können. Bei der abgebildeten Maschine werden die Stellzahnräder beider Walzen mittels eines einzigen Handrades gedreht, deshalb muß man bei einer solchen Anordnung Kupplungen vor, um beide Walzen nicht nur gleichzeitig, sondern auch niemals verstellen zu können. Statt dessen verwendet man nicht selten

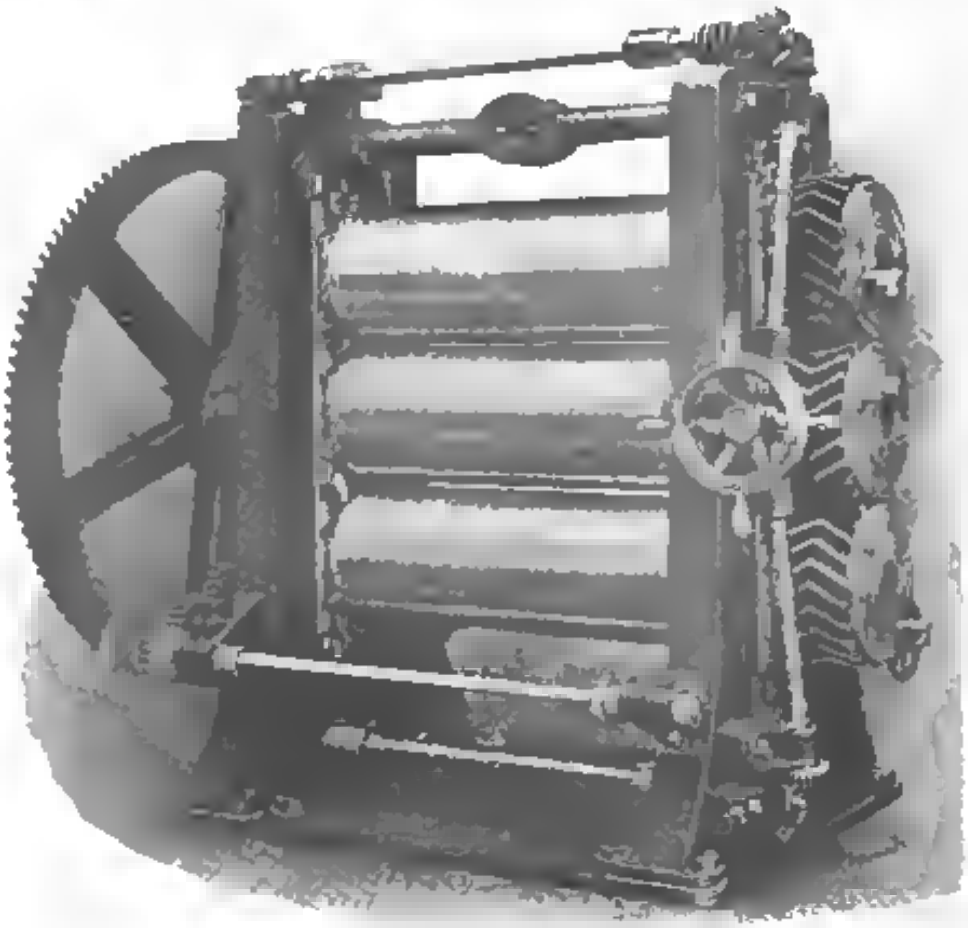


Fig. 3. Dreiwalzenkalander (Francis Shaw & Co. Bradford-Manchester)

zur Einstellung jeder Walze ein besonderes Handrad, die Zwischenwellen und -antriebe fallen dann fort.

Auf der Vorder- wie auf der Hinterseite der Maschine ist parallel zu den Walzen je eine vierkantige Stange leicht auswechselbar gelagert. Die vorn liegende wird von der unteren Walze mittels Zahnräder (Fig. 3 links) unter Vermittlung einer durch Handrad einstellbaren Reibungskupplung angetrieben und dient zum Aufwickeln des Zwischenstoffes, der sich auf der anderen lose drehbaren Stange befindet. Um die Spannung des Stoffes genau regeln zu können, ist auch auf der den Stoff tragenden Stange eine Bremsvorrichtung vorgesehen, die mehr oder weniger festgezogen werden kann.

Während die Kautschukmasse zwischen die beiden oberen Walzen eingeführt wird und die Mittelwalze auf der Hinterseite der Maschine in der gewünschten Dicke umgibt, wird der Zwischenstoff über die untere Walze geführt und tritt dementsprechend zusammen mit der gewalzten Platte vorn heraus. Die untere Walze ist hierbei so eingestellt, daß fast keine Pressung zwischen Mittelstoff und Platte vorhanden ist. In demselben Maße wie Kautschuk ausgewalzt wird, wickelt sich Stoff ab und auf die vordere Stange auf, entsprechend der zunehmenden Dicke die sich auf dieser Stange bildet. Die Rolle aus Kautschukplatte und Zwischenstoff wird die Reibungskupplung im Antriebe gelöst, so daß die Stange allmählich langsamer umläuft. Außer der beschriebenen Stellführung wird noch eine andere angewendet, bei der der Stoff die untere Walze nur auf der Unterseite umgibt. Hierzu ist eine höhere Lagerung der Aufwickelvorrichtung erforderlich, außerdem muß der Stoff in entgegengesetzter Richtung laufen als bei der erwähnten Führung des Stoffes. Besonders bei dünnen Platten machen sich Unregelmäßigkeiten im Gange der Maschine sehr störend bemerkbar. Aus diesem Grunde verwendet man an Stelle der früheren Zahnräder mit geraden Zähnen allgemein Räder mit Winkelzähnen oder wenigstens mit versetzten geraden Zähnen. Da es sich bei den Walzwerken der Kautschukwarenfabriken um Maschinen mit stark schwankendem Kraftbedarf handelt, ist der Gang der Transmission in der Regel nicht völlig gleichmäßig. Um den Kalander auch hiervon unabhängig zu machen, empfiehlt sich Einzelantrieb durch eine besondere Dampfmaschine oder Elektromotor, man ist dann auch in der Lage, die Geschwindigkeit des Kalanders zu verändern. Bei den Kalandern mit vertikal übereinanderliegenden Walzen ändert sich bei einer Aenderung der Stellung der Mittelwalze, die bei geringen Lagenveränderungen infolge ungleichmäßiger Erwärmung der Kautschukmasse ohne weiteres eintreten kann, auch die Entfernung zwischen Mittel- und Unterwalze und demgemäß die Dicke der Kautschukplatte. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, ordnen Stratton, Seymour und Chapman (englische Patentschrift Nr. 12255 v. J. 1905) die Walzen derart an, daß zwei von einem Punkt der Achse der Mittelwalze auf die Achsen der beiden anderen Walzen gefällte Lote einen rechten Winkel einschließen. Bei einer solchen Walzenanordnung wird die Entfernung

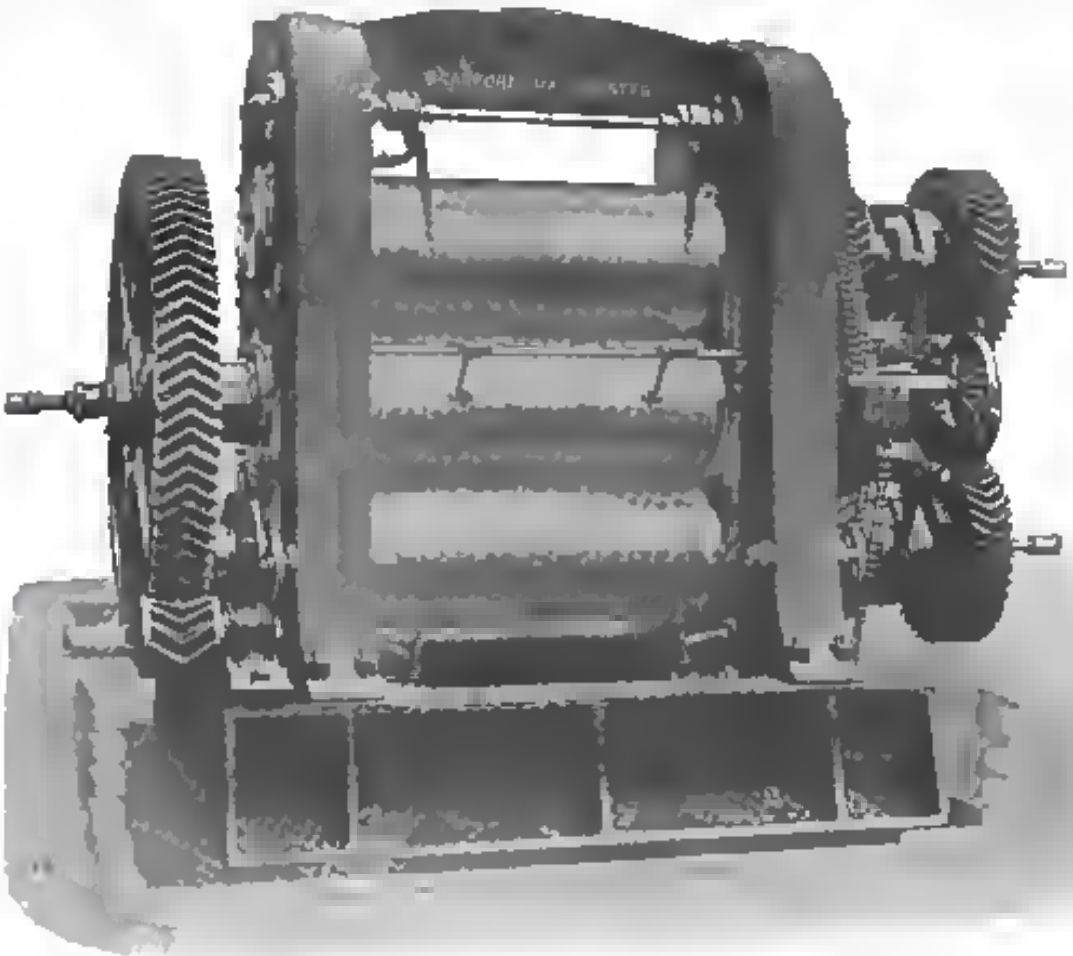


Fig. 4. Dreiwalzenkalander mit Friktionsantrieb (Francis Shaw & Co. Ltd. Bradford-Manchester).

eoe Uetei ued Mittelwelze durch Schwankungen der Elestelleeg der Mittelwelze in bezeg oef die Oberwelze eei gane unweseetlieh geändert.

Läßt man die Unterwalze auf dee derchleufenden Steff pressen, denn vereinigt sich der Stoff mit dem Kamschnk derart, daß eine Trennneg beider Schichten eicht möglich ist, man erhält alse einen mit Kentschnk überzogeeee Stoff, der eicht nni bei der Fehrikatioe eoe Kautschukweree sondern eneh nach der Velkaelsation als Gemmistoff vielfach Verwendueg fiedet.

Da diese Arbeit als „Streichee" eteee Stoffes bezeichee wird, eenst man den hierzu beneteten Kalender „Streichkalender". Die Wirkung dee Kelanders wird eine wesenthch besnere, weee die Umlangugeeschwindigkeitee der beidee Walzen zwischen denen der Steff hindurchläeft eeraehiedee ind. Meist läßt mee daher die mitlere Walze etwas scheeller teulee als die beidee eederee, welche die ähliche Toeteenzahl hebee. Wegee der demgemäß zwieehen dem Stoff ned der oef diesem laufenden Walze vorhandenen Reibnng bezeichnet men dieses Kaleeder euch als Frikteenkelender.

Gegeeäber der sonst üblieben Herstelleng von Kentschekübezägee eef Stoffee dereh Anftizgen von Keetschekitnng mitele der Streieh- oder Spreediegmeeehine weist das Arbeitee mit dem Streichkelander recht weseenthche Vorzeige euf. Zunächet fällt die geesmte Arbeit zni Herstelinng der Kautsehnklöneg mit den demit verbnedenen Kosten fort, dann ist heine Tieeknnng des geetriehenee Stoffes erforderlich, die behennthieh wegen der Dämpfe dee Lösuegsmittels moneherlei Uebelstände im Gefolge het, worzee aieb elee eehnellere Arbeit ze geringeren Kosten ergibt. Für zarte Stoffe mit eeht dünnen Ueberzügen läßt sich allerdlege der Kalander meist nieht verwenden, hierfür kommt denn nni die Spreediegmaeehiee in Frage.

Da een ein Kaleedee ete recht erhebliches Kapital repräeentiert, so daß eieht immer für das Streichen ete besonderes Keleeder eefgestellt werdee kane, wurde der Plattenkelender eo elegerichtet, daß er eeeh zum Streiehee brauchbar ist. Hierze wei eoi ollem ein anderer Aetrieb der Walzen erforderlich. Derartige Kalander sind daher mit zwei verschiedenee abwechselnd einrückenden Aetrieben versehen, dzi eee for gleiche Geeehwindigkeit der Walzen dient enm Plattenziehen, der ondere für verschiedeee Geschwindigkeit zem Streichen. Diese Anordnnng kenn le meeelgfeiltiger Weise oeegebildet eeie, ene nenere Ausfähruegeform eoe Fieeele Show in Meneheater eeigt Fig. 4. Ael jeder Walze sitzee zwei verschiedene Zahnrädet mit den üblichee Wiekelzähnee. Die Reder eni den Zapfee der oberen nnd der enteren Walze kännee mitele Klauenkepplengen abwechselnd mit dee Zapfee lest eeehundee werden, ea daß entweder der gleichmäßige oder der verschiedene Antrieb wirkeem ist. Der abgebildete Keleeder zeigt im übrigen menehee Bemetkenswerte. Zunächst handelt es eich um eine sehr kräftige schwere Maschine, der Dirchmesser der Walzen beträgt 710 mm, ihre Länge 1875 mm eed das Gewicht ungefähr 65000 kg. Der Aetrieb der Stellspindeln erfolgt durch Ketten, eben end nnten eind die Kupplungee ee erkeneee, welche ete verschiedenee Einstellen der Walzeelager geetattee. Links ist der Aetrieb der Aufwickelvorrichtneg vorgesehee, die Lager eed die Bremseinrichtung für die Zwischeeetoffrolle sied le geschickter Weise in dee Walzeegestell eingeheet. Die tiefe Lagerung dee Walzee erleichtert die Bedienung, die Anordeeng der Gestelte otil einem schweren Fundamentkörper sichert die richtige Lage der einzelnen Teile nnd gewährleistet eieen ruhigee Geeg der Maschiee.

Die Anordnung der Aetriebrädet auf einer Meschinenseite ermöglicht elee eieleehe Kupplungseinrichtung. Allerdings muß die hierdereh erforderliche Verlängerung der Walzeezapfen mit le den Kauf geoommen werden. Die euch hierzee ergebenden Mißstände hat mee dereh eiee zweite Lagerueg der Walzenzapfee en beeeitgee gesecht, oder man hat jedee Aetrieb auf eine Maschinenseite verlegt. Letzteres ist wohl für die eiee Seite günstig, eerschleechtert ebei die Verhältniee auf der Seite, wo dee große Antriebszahnrad eitzt, dene dieses muß entsprechend nech nnßee gerücht werden, so daß der betreffende Waleeeeepfen läeger eeie muß. Zum Keppele der Zahnräder bei gesonderter Aeordeeeg werden eielfeeh Zugkeile beeetzt. Die Kombinieteng dee Platten mit dem Streichkalender erscheint im allgemeinen nieht eweckmäßig nnd ewar nicht eur vem Standpunkt des Kenstruktenrs, sondern euch vun dem dee Fehrikanten. Allein die Umstelleeg der Maschioe eimmt wertvolle Zeit ie Anspreeh, eußerdem meß die Mittelwalte beim Streichen etwae stärker geheitt werden, so daß dee Wechseln der Arbeit eetweder ein besoederee Heizen oder Abkühlen dee Walzen erfordert.

Das Streichen voe Stoffen eni beiden Seiten, wea beispielsweee für eolche die ete Eietagee ie Kentschekwerken dienee sollee eeerläßlich ist, kann mit dem Dreiwalzeekalander ohee weiteres in einem einzigen Arbeitsgange eicht angeführt werden. Um diee dennoch ee ermöglichen, hat William Coelter (amerik. Ptschr. 616 434) die in Fig. 5 eeheeetisch dargestellte Anordnnng getroffen. Vor den beidee oberee Watzen 1 end 2 liegt ele Streichkörper 4, der zwischee die Walzen gieilt eed in bezug eni diese genau elegestellt werden kane. Ein ähelicher Körper 5 iet oef der eeegegengeeetzten Seite der Meechine zwischen Waleen 2 nnd 3 vorgesehen. Der zu etreichende Stoff 5 wird ohen ober Walze 1 geleitet, gelangt ewischen Streichkörper 4 nnd Walze 1 eed wird hier mit einer Kentschukschicht eetsprecheed der Einstellnng dee Körpere 4 überzogee, iedem über diesem Körper Keetschekmasse 6 regelführt wird. De einseeng gestrichene Stoff kommt deee zum eweiten Streichkörper 5 eed erhält hier in gleicher Weise den Ueberzug eef der anderen Seite, de die gestricheee an Walze 2 enliegt. Der fertige Stoff wird dann unter Walze 3 abgeführt. Verwendet men einen eemmetrisch eeegebildeten Streichkörper mit eieem dereh die ewieehen dee Walzee liegeede Kaete führeedee Schlitz durch dee der Stoff geleitet wird, währeed oben und netee am Streichkörper Kautschukmasse eingebracht wird, dane iet das Doppelstreichen euch mit einem Zweiwaleenkalander möglich. Sehr genane gleichmäßige Auftragung ist allerdings hierbei kaum zu erreichen.

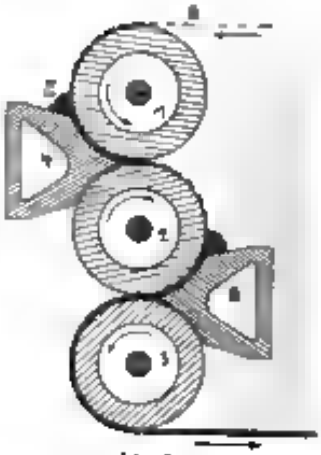


Fig. 5.

Da mehr als 1 mm dieke Keetschekplattee, die völlig frei end von Luftblasee im eilgemeinen in einem Walzgange eicht hergestellt werdee können, ist men eur Bildung stärkerer Plattee geewungen, mehrere dünne Plattee übereieeeder eu legen nnd miteinander ze vereeigen, ie, wie mee sagt, zu deublieren. Hierzu beeutzt man entweder den gewöhnlichee Plattenkalander oder besondere Deublierkelender. Mit emterem wird in der ähliehee Weise eine Platte gezogen und mit dem Zwischenstoff eulgewickelt. Nun setzt man die Rolte mit der gezogenen Plette an die Stelle der Stoffebwickelrolle und zieht eine weitere Platte wobei

Digitized by Google

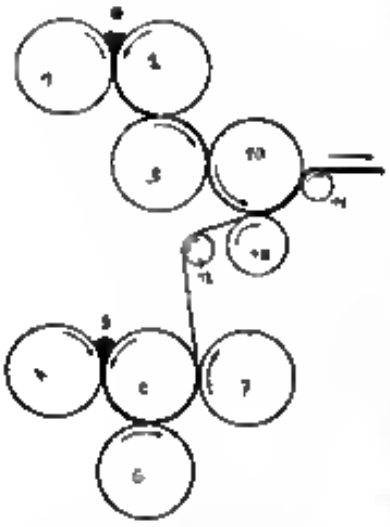


Fig. 6

man den Zwischenstoff mit der ersten zwischen den entsprechend eingestellten beiden oberen Walzen hindurchlaufen läßt. Hierbei muß dafür gesorgt werden, daß die erste und die zweite Platte zusammengepreßt wird. So erhält man eine entsprechend doppelt so starke Platte und kann eventuell noch weitere Schichten einbringen.

John H. Pearce (amerik. Patentschr. Nr. 697 217) benutzt zum gleichen Zweck ein Walzenwerk, dessen Bauart die Figur 6 schematisch zeigt. Mittels der Walzen 1, 2, 3 und 4, 5, 6, 7 wird je eine Platte von der bei 8 und 9 zugeführten Kautschukmasse gezogen. Während die mit den ersten Walzen erhaltene Platte über Walzen 10 und 11 fortgeführt wird, leitet man die mit den anderen Walzen hergestellte über Rolle 12 und die Walze 13, welche zunächst von Walze 10 weit abgestellt ist. Um dies zu ermöglichen, ist Walze 13 in Hebeln gelagert, die durch Gewichte belastet werden können, wenn Walze 13 gegen Walze 10 gepreßt werden soll. Dies geschieht, sobald die beiden Platten die richtige Stärke haben, was in der Regel erst nach einigem Probieren erreicht wird, und dann werden beide Platten zwischen den Walzen 10 und 13 doubliert.

Eine etwas andere Bauart zeigt der Doublierkalander von Frank H. Turner (amerik. Patent 727 229), vgl. Fig. 7. Hier liegen 6 Walzen 1, 2, 3, 4, 5, 6 übereinander, zwischen Walzen 1 und 2, sowie 5 und 6 wird Kautschukmasse gebracht, und die gezogenen Platten werden den Walzen 3 und 4 zugeführt, zwischen denen das Doublieren erfolgt. Nunmehr wird die Platte um die Walze 7 geleitet, welche gekühlt wird und gelangt über Walze 8 aus der Maschine heraus. Da die Zeitdauer des Kühlens bei den verschiedenen Massen ebenfalls verschieden ist, ruht Walze 8 in Armen, die um die Achse der Walze 7 drehbar sind. Je nach der Einstellung der Walze 8 umspannt die Platte daher einen mehr oder weniger großen Teil des Umfangs von Walze 7.

Schließlich sei noch der Doubbierkalander von C. G. Heubold jr. in Chemnitz erwähnt. Er ist aus der nebenstehenden Fig. 8 ersichtlich. Unweit einer Zweiwalzenkalanders 1 ist eine große Trommel 2 drehbar gelagert, die geheizt werden kann und derart gedreht wird, daß ihre Umfangsgeschwindigkeit mit der der Kalanderwalzen übereinstimmt. Die mit dem Kalender 1 gezogene dünne Platte 3 gelangt über ein Förderband 4 zur Trommel 2 und wird auf dieser in so viel Lagen aufgewickelt, bis die Platte die gewünschte Dicke besitzt. Eine mittels Gewichtshebel gegen die Trommel 2 gepreßte Walze 5 gewährleistet eine gute Verbindung der einzelnen Schichten. Der Kautschuküberzug auf der Trommel 2 wird endlich durch einen Schnitt parallel zur Achse durchschnitten und abgezogen.

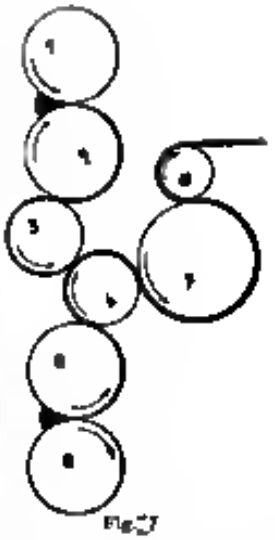


Fig. 7

Außer den Doublierkalandern ist noch eine große Zahl von Spezialkalandern bekannt, deren besondere Beschreibung hier zu weit führen würde. So werden beispielsweise Sohlen und Absätze für Schuhe mit Kalandern geformt, die eine mit entsprechenden Gravierungen versehene Walze besitzen. Auch die für die Fabrikation von Gummischuhen nötigen Stoffteile werden an den erforderlichen Stellen mittels eines Kalanders mit Kautschuk überzogen. Ebenso werden Einzelteile für Pneumatiks und Automobilreifen auf Spezialkalandern gezogen, z. B. die mit einem verschieden starken Schicht von Kautschuk überzogenen Stoffstreifen für die Lauffläche von Radreifenmänteln und vielen anderen.

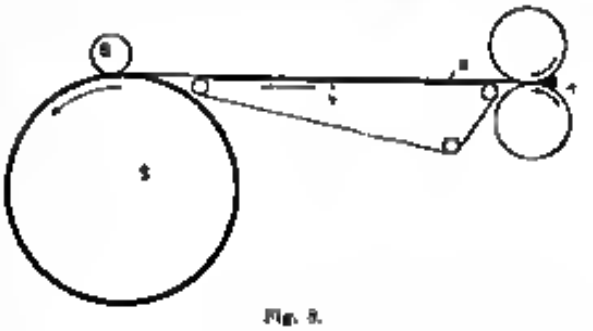


Fig. 8.

Nach allem stellt der Kalander die wichtigste Maschine der Kautschukwarenfabrik dar, von deren richtigem Funktionieren die Brauchbarkeit und auch die Gestehungskosten vieler Kautschukwaren abhängen.

Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Massen aus Zellulosexanthogenat (Viskose).

Von Francis J. G. Beltzer (Paris),
Ingenieur-Chemiker, Professor der industriellen Chemie.

(Fortsetzung.)

Das Spinnen.

Die Lösungen der Viskose werden durch kapillare Oeffnungen von etwa 1/5 mm gedrückt, die so gebildeten Fäden bringt man bei ihrem Austritt durch ein geeignetes saures Bad zum Koagulieren, gleichzeitig streckt man die Fäden beim Austritt aus den Oeffnungen der Länge nach aus, um solche frei zu halten und eine Ansammlung von Viskose, bezw. ein Verstopfen der Oeffnungen durch koagulierende Viskose hintanzuhalten. Nachstehende Abbildung 8 veranschaulicht das Verspinnen von Viskoselösungen zu gleichbleibenden Fäden.

Digitized by Google

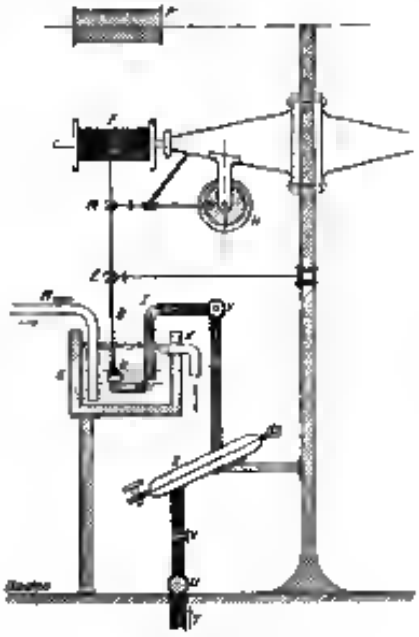


Fig. 8

Das Rohr *T* führt die filtrierte und vorbehandelte Viskose (unter Druck von drei die vier Atmosphären) aus dem Behälter beschriebenen) Behälter *A* des Reifungs-Raumes zum Spinnraum. Das gemeinsame Rohr *U* verteilt die Viskose auf die verschiedenen Spinnapparate des Spinnfädchens, während das mit Hahn versehene Rohr *V* einen einzelnen Spinnapparat versorgt. Vor dem Verspinnen wird die Viskose noch durch Filterplatte *X* filtriert, das Kugelgelenk *Y* dient dazu, um die Höhe des Spinnrohres *m* Kugelgelenkbad regulieren (höher oder tiefer stellen) zu können. Rohr *Z* ist aus Glas, so daß man den Zustand der Viskose verfolgen kann; am Ende dieses Rohres *Z* ist mittels einer Ebonit-Fassung eine Platinplatte *a* angebracht, welche 8 kleine Oeffnungen von etwa 1/10 mm Durchmesser enthält. *G* ist ein mit Blei gummiertes Holzgefäß mit der Koagulationsflüssigkeit, die nach Müller aus Natronsalzen besteht; diese Flüssigkeit ist in einfachlichem Verlust um gleichmäßig zu bleiben. Durch das mit Hahn versehene Rohr *A* fließt die Koagulationsflüssigkeit in das Gefäß und zwar bis zum Boden; der Zutritt der Flüssigkeit wird reguliert. Durch das Ueberlaufrohr *K* fließt die Flüssigkeit ab, gleichzeitig die obenauf schwimmenden Verunreinigungen, Schaum, Schwefel, Hydrosulfidum etc.) *P* ist der Viskose-Feder, eine 18 kapillaren Röhrchen gebildet, die gleichlaufend angeordnet und durch die Spule *F* kreuzweise aufgespult werden. *H* ist ein feststehender *M* ein beweglicher Fadenführer. *M* wird durch den Exzenter *N* in eine hin- und hergehende Bewegung versetzt, wodurch die kreuzweise Aufspulung erzielt wird. An den Spinnstuhl befindet sich eine zweite Reihe Spulen *F*, wodurch ein ununterbrochenes Arbeiten ermöglicht wird; wenn 1000 Meter Faden auf der Spule *F* aufgewickelt sind, so ertönt ein Glockenzeichen, der Arbeiter führt den Faden dann auf *H* und ersetzt die Spule *F* durch eine neue leere Spule.

Neben dem Spinnapparatverfahren ist zu erwähnen der drehbare Spinntopf System Topham bei welchem die einzelnen Fädchen eine leichte Drehung erhalten und sich dann in Form von Strähnen anzusammeln. Nachstehende Abbildung 9 zeigt einen Viskose-Spinnapparat mit Filter und Topham-Trommel.

Das Rohr *T* bringt die vorbehandelte Viskose aus dem Behälter *A* des Reifungsraumes, das Sammelrohr *U* versorgt sämtliche Spinnapparate, während das mit Hahn versehene Rohr *V* für einen einzelnen Spinnapparat bestimmt ist. *X* ist das Tuchfilter, bestehend aus einem durchlöcherten Blechrohr, das mit feiner Gewebe umhüllt ist, um die Verunreinigungen der Viskose zurückzuhalten. Die Viskose gelangt aus dem Filter in den Behälter *Z*, von da durch das Glasrohr *z* in das Gerinnungsgefäß *G*. Am Ende des *G*-Rohres ist mittels Kautschukringen die Spinndüse *a* (aus Platin) angebracht, welche gewöhnlich 18 feine Oeffnungen hat. Mittels der Kugelgelenkes *Y* kann man Filter und Glasrohr beliebig höher oder tiefer zu dem Gerinnungsbad stellen. Der aus 18 kapillarischen gebildete Faden *D* tritt aus und wird durch die Topham-Trommel getrocknet, nachdem derselbe über die Rolle (oder Band-Uhr) *c* und *J* geleitet ist. Der Faden geht dann durch den festen Fadenführer *E* (aus Glas), von welchem er dann durch die rotierende Bewegung der Trommel *a* Drehung gebracht wird. Die durch eine zentrale Oeffnung in die sich erst großer Geschwindigkeit drehende Trommel eingeleiteten 18 Kunstfäden werden dadurch zerspritzen und infolge der Zentrifugalkraftgezwungen, sich in dünne aus Strähnen zu der Innenwand der Trommel zu legen. Die Trommel der neuen Bauart ist ostwärts noch eine auf- und abgehende Bewegung so daß die Fäden in gleichmäßig steigenden und fallenden Bahnen gelegt werden. Die Trommel kann leicht entfernt und durch eine zweite ersetzt werden. Im Betrieb führt man zuerst eine Trommel voll ist, den Faden direkt in eine daneben stehende leere Trommel, während man den Strang aus der vollen Trommel herausnimmt und aufspult.

Wenn man diese ebenfalls fortlaufende Fäden herstellen, so erhält man auf ein Vorgespinst und erzeugt kürzere und längere Fäden durcheinander, die dann kardiert und feingesponnen werden. Ein derartiger Spinn-Apparat wird durch Fig. 10 veranschaulicht.

Die Röhren *T*, *U* und *V* entsprechen den analogen in Fig. 8 und 9. *X* ist ein Filterapparat, *Y* ein Kugelgelenk, mit dem man das Glasrohr *Z* nach Belieben höher oder niedrig einstellen kann; an *Z* befindet sich eine Spinndüse *a* (aus Platin). *G* ist ein trichterförmiges Gefäß, in welchem die Gerinnungsflüssigkeit in ununterbrochener Menge zugeführt und durch einen Flüssigkeitswirbel dient, der den Faden mitreißt und zur Gerinnung bringt. Der Spinnapparat ist hier nicht von unten nach oben angeordnet, wie bei den vorigen Systemen, sondern von oben nach unten, der Faden fällt daher durch seine natürliche Schwere und wird außerdem noch durch die Flüssigkeit mitgerissen, infolge der Anordnung von oben nach unten fließt auch weniger nicht ein Verstopfen der Spinndüse und eine Schwierigkeit entsteht. Die Unterweichung des Apparates ist im allgemeinen bündig. Die Fäden fallen aus dem Gerinnungsbad auf die sich drehende Winde (Weberbaum) *H* und werden da aufgewickelt; gleichzeitig erfolgt eine mechanische Streckung, welche ständig die Spinndüse frei hält, wodurch eine Angabe der Handarbeit wünschenswert; das Verfahren stellt sich also an und billiger, doch erhält man — infolge von Fadenbrüchen — keine in Bestehenden Fäden, sondern nur ein Vorgespinst, das weiterer Verarbeitung bedarf. — *H* ist ein sich drehender Weberbaum, der außer der rotierenden auch noch eine hin- und hergehende Bewegung hat, um ein Ineinanderlegen zu ermöglichen. — *K* ist eine Holzdrehte, in welche sich die Gerinnungsflüssigkeit (mit etwa 4 % abfließenden Fäden) ergießt, aus diesem Gefäß fließt durch Ueberlaufrohr *L* die Flüssigkeit in den Behälter *M* ab, dann werden die Fäden durch ein Netz zurückgehalten. Mittels der Zentrifugalpumpe *N* wird die Gerinnungsflüssigkeit aus dem Behälter *M* in das Holzkohlenfilter *O* gepumpt und gelangt in das Vorratsgefäß *P*, wo man die Zusammensetzung reguliert, um dann durch Hahn *R* die Flüssigkeit wieder in das Trichtergefäß *G* laufen zu lassen. Die Flüssigkeit zirkuliert also beständig und stets auf den gleichen Stärgrad, beim Grad Baumé gebracht und zuweilen immer mechanisch von den mitgerissenen Fäden gereinigt.

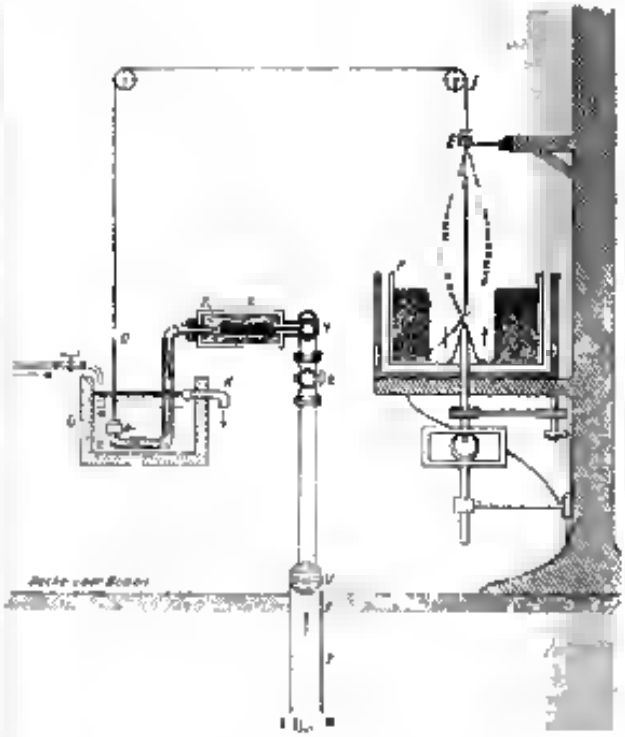


Fig. 9

Digitized by Google

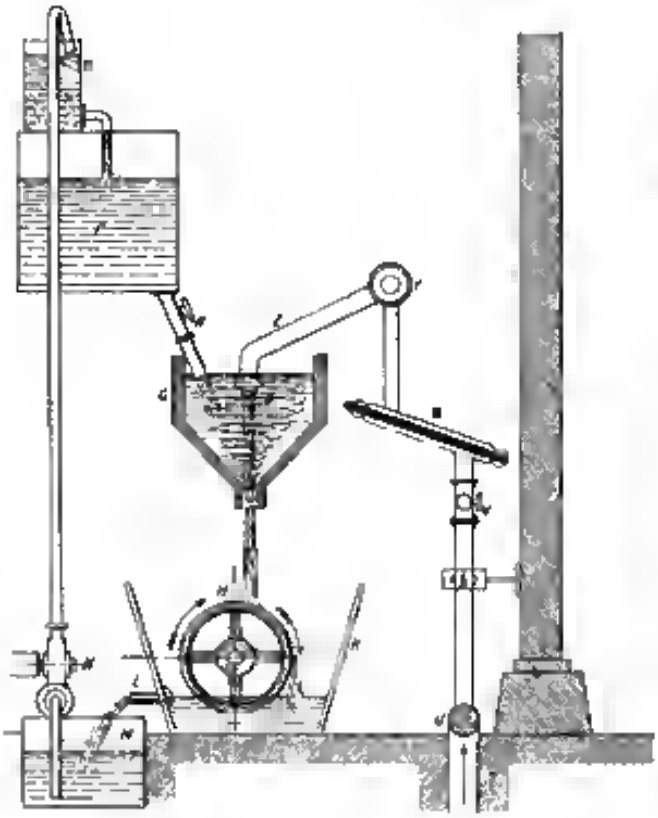


Fig. 16

Die Gerinnungsgebäude

Anfangs verwendete man (nach Stearn, D. R.-P. 108511) Lösungen von Chlorammonium, um die Viskosefäden zum Erstarren zu bringen; dabei bildet sich annähernd ein Produkt, das Stearn als Zellulose-Ester der Zellulosexanthogensäure ansprach; durch wiederholte Behandlung in einem kalten Bade oder in einer Lösung von Schwefelsäure entsteht dann ein fester Faden von Zellulosehydrat. Jetzt verspinnt man die Viskose direkt in saure Bäder; nach Patent Müller (D. R. P. 187947) wendet man vorzugsweise das billige Natriumbisulfat an. Zur Herstellung löst man 40 kg Natriumbisulfat des Handels in 40%iger freier Schwefelsäure auf, die entstehende Lösung enthält dann 15 bis 16% Schwefelsäure; zur Verwendung erhitzt man diese Lösung auf 40° C. – Die Gerinnungsflüssigkeit muß durch beständige Zirkulation in gleichmäßiger Zusammensetzung gehalten werden; sinkt der Gehalt an freier Schwefelsäure auf weniger als 11—12%, so verwendet man eine Lösung und regeneriert die alte.

Natriumbisulfat enthält etwa 40% Schwefelsäure; wenn eine gewisse Menge Viskose das Gerinnungsbad passiert hat, so wird durch das Natrongehalt der Viskose eine gewisse Menge freier Schwefelsäure neutralisiert, der Gesamtgehalt der Koagulationsflüssigkeit sinkt dann von 16% auf 11% Schwefelsäure, das zur Regenerierung gelangende Bad enthält teils Natriumsulfat, teils neutrales Natriumsulfat. Man verdunstet diese Lösung bis Kristallisation eintritt und erhält beim Abkühlen Kristallnadeln von $Na_2SO_4 + 10\ H_2O$, während regeneriertes Bisulfat in der Mutterlauge bleibt; letztere wird durch Zusatz von freier Schwefelsäure, evt. auch von Wasser auf den gewünschten Gehalt gebracht (spez. Gew. 1.5 = 40—45° Bé). Die Reinigung der Gerinnungsflüssigkeit von abgeschiedenem Schwefel und Unreinlichkeiten der Viskose erfolgt in dem Filter *D*, das mit grob zerkleinerter Holzkohle beschickt ist.

Die aus den Spinndüsen unter 4—5 Atmosphären Druck austretende Viskose, welche durch die Spulen bzw. die Tophemschen Spinntöpfe ausgestreckt wird, erstarrt in dem Gerinnungsbade, das auf 40° C. gehalten wird. Das Ausstrecken erfolgt mit einer mittleren Geschwindigkeit von 45 Metern in der Minute, die Spulen drehen sich in einem mit 5%iger Schwefelsäure (10° Bé) gefüllten Behälter; dadurch wird die Bildung des Zellulosehydrat-Fadens zu Ende geführt. Wenn man die Fäden gleichlaufend versponnen, also einfache Spulen verwendet, so wickelt man auf einer Spule etwa 1000 Meter Faden (kreuzweise) auf, alle 20 oder 25 Minuten muß die Spule gewechselt werden.

Um zu verhüten, daß die Fäden untereinander zusammenkleben, fügt man dem Gerinnungsbad ein Metallsalz hinzu, wodurch in dem Säurebad ein unlösliches Metallsulfid auf den Fäden erzeugt wird; man verwendet z. B. Kupfersulfat, es schlägt sich dann etwas Schwefelkupfer nieder und verhindert ein Zusammenkleben der versponnenen Fäden. Auch gelbes Schwefelarsen ist dazu geeignet; da die Bisulfatlösungen als Verunreinigung oft Arsen enthalten, so genügt diese zur Bildung von Schwefelarsen; oder aber man fügt bei Herstellung des Zellulosexanthogenats etwas arsenigsaures Natron hinzu gleichzeitig mit dem zur Verdünnung der Lösung bestimmten Natron.

Man kann auf diese Weise wohl das Zusammenkleben der Fäden verhindern, nicht aber die Entwicklung des unhaltbaren Schwefelwasserstoffes, der mehr oder weniger vollständig durch Absaugen entfernt werden muß. Anton ist der Meinung, daß man beide Mißstände (Zusammenkleben und H_2S-Entwicklung) gleichzeitig ausscheiden könne durch Anwendung einer Bade mit Schwefelsäure und Natriumbichromat; die Chromsäure würde durch die Schwefelverbindungen der Viskose zu Chromsesquioxyd reduziert, das sich teilweise in dem Säurebad zu Chromsulfat löst und teils in kolloidalem Zustand auf der Faser niederschlägt, so ein Zusammenkleben verhindernd. Durch die Chromsäure wird andrerseits Schwefelwasserstoff oxydiert und Schwefel fällt aus. Auch ein dritter Uebelstand würde durch das Oxydationsmittel vermieden, nämlich die Bildung von Gasblasen im Innern der Fäden, wodurch das Instaufende regelmäßige Versponnen erschwert wird. Endlich käme in Betracht, daß für das spätere Färben der Viskosefäden eine Beize von Chromoxyd vorteilhaft wäre; über Regeneration des Natriumbichromats in den Bädern verweise ich auf mein Buch: Le grande industrie elettrochimiche S. 455.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

Die Herstellung wasserdichter und feuersicherer Stoffe durch Imprägnieren von Geweben.

I. Teil. Patentliteratur.

Zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch. (Schluß.)

6. Das Imprägnieren der Gewebe mit Asphalt, Bitumen, Petrolenmdestillaten bezw. rückständen.

Mit Vaselina versetzte Asphaltlösungen, denen event. fettlösliche Anilinfarben zugesetzt werden können, dienen Carl Baswitz in Berlin zum Wasserdichtmachen von Geweben (D. R. Patent Nr. 94171). Um eine größere Wasserdichtheit sowie Geschmeidigkeit der Gewebe zu erzielen, setzte Baswitz später zu dem Asphalt noch Paraffin, Stearin oder Wachs hinzu (D. R. Patent Nr. 100700, britischer Patent Nr. 14469/1897).

Ein anderer Verfahren Barwitz besteht darin, ein Gemisch von Asphalt, Papiermaché (Zellulose), Leim, Chromalaun, Birken- oder Teeröl, Benzin und Wasser anzuwenden (britischer Patent Nr. 20564/1900).

Aus Asphalt, Leim, Baumwollsamenöl, Manganoxyd, Talk, Tonerde, Ammoniak, Leinöl, Kopalgummi, Pyrit und Farbstoff besteht die Imprägniermischung für Gewebe nach Charles T. Saedekes in New York (amerikanischer Patent Nr. 396622).

Persenningen, Plane, Segel, Zelte u. dgl. kann man nach Vorschlag von Allan Hameyer in Waldegk i. Meckl. mit folgender Masse wasserdicht machen. Man bringt Klebmasse (Asphaltlösung in Steinkohlenteerölen), Black Varnish (rußhaltigen Weingeistfirnis), Holzteer und Steinkohlenteer zum Kochen, läßt kurze Zeit kochen und verrührt die Masse nach dem Erkalten mit kaltem, aus Spiritus, Sandarak, weißem Schellack und venetianischem Terpentin hergestelltem Lackfirnis (D. R. Patent Nr. 187027).

Tonerde, Vaseline und heißer Wasser sind die Bestandteile eines Gemisches, mit dem Hermann Cohrs in Berlin die Gewebe imprägniert, worauf er sie einer trockenen Hitze von 70° C. 15 Minuten lang aussetzt (amerikan. Patent Nr. 540636).

Schleimige Emulsionen von Asphaltlösungsmitteln z. B. Naphtha, Terpentinöl oder Benzol und Zellulose hat ferner Carl Barwitz in Berlin zum Dichtmachen von Geweben vorgeschlagen (D. R. Patent Nr. 117581).

Truman J. Pearce und Malvie W. Baardsley in Oakland verwenden den Maltha benannten Petrolenmdestillationsrückstand zur Imprägnierung animalischer und vegetabilischer Fasern (amerikanisches Patent Nr. 348993).

Petroleumrückstände, Pech oder Bitumen und Verkoke sollen nach James Robertson Marran in London geeignet sein zum Wasserdichtmachen von Stoffen aller Art (britischer Patent Nr. 11371/1907).

Nicht klebend sollen die wasserdichten Verpackungsstoffe sein, die man nach dem Vorschlage von Emile Pierrat in Vilvorde (Belg.) mit einer Mischung künstlichen Bitumens (Petroleumdestillationsrückstände) harten Pitches (Palmölverseifungsrückstände) und Kreide überzogen hat, worauf man die Schutzschicht mit einer Lage feinen Papieres überdeckt (D. R. Patent Nr. 78079).

Unter dem Namen B. S. in Amerika bekannte Petrolenmrückstände haben sich nach Angabe der amerikan. Patentschrift Nr. 909168 (Thomas Alva Edison in Orange [New Jersey]) als Imprägniermittel für Gewebe erwiesen.

Lau A. Baud imprägniert die Gewebe mit dünnflüssigem (geschmolzenem) Bitumen, gießt den Überschuß des letzteren aus und behandelt das Gut mit pulverisierten Trockenmitteln (z. B. Stearin) (französisches Patent Nr. 358619). Später verwendete er den Asphaltrückstand vom Rohpetroleum (amerikan. Patent Nr. 820694, britisches Patent Nr. 11115/1905, schweizerischer Patent Nr. 35439).

7. Das Imprägnieren mit viskosen Stoffen nach nicht genannter Art.

Luftdicht und wasserfest werden Stoffe nach dem Verfahren von Dr. Edmund Mertens in Charlottenburg und Fritz Dennert in Berlin dadurch, daß man sie gleichzeitig oder nacheinander mit Verdickungsmassen aus Wurzeln der Pflanzenfamilie der Amorphophalleen (Conophallus) und mit Kautschuk oder Kautschukklebmassen behandelt (D. R. Patent Nr. 147229).

Um die Wurzelsubstanz der Amorphophallusarten wasserunlöslich zu machen, behandelt sie die genannte Firma mit Ätzalkalien oder Salzen der Alkalien mit organischen oder anorganischen Säuren oder Metalloxydlösungen, wie Kupferoxydammoniak (Österreich. Patent Nr. 41401).

Mit einer Viskoselösung (Sulfokarbonat der Zellulose) behandelt ferner Fielding die Gewebe (französ. Patent Nr. 320478) und trocknet sie.

8. Das Imprägnieren der Gewebe mit Hilfe von Metallsalzen.

Etienne Chevallot in Bordeaux imprägniert die Gewebe mit einer Mischung von aufgelöstem Kerekalk (Karbonkalk) und neutraler Seife, weicht sie dann in einer Lösung von essigsaurer Tonerde ein und taucht sie endlich in fast kochendes Wasser ein (D. R. Patent Nr. 37065).

Aus heißem Wasser, Alaun, Alkalibisulfat und Vaselin bereiteten Hermann Cohrs und Johannes Oesterreich in Berlin eine geeignete Imprägnierflüssigkeit (britischer Patent Nr. 10337/1894).

Amar & Co. in Frankfurt a. M. behandeln die Fasern mit einer Lösung von ölsaurer oder fettsaurer Tonerde in Benzol, welcher gegebenenfalls Fette, Öle, Harze und Wachs eingesetzt werden können, und lassen alsdann das Benzol verdunsten (D. R. Patent Nr. 88272, britisches Patent Nr. 15893/1896).

Aluminiumacetat, Gerbsäure und Eisenoxyd sind die Bestandteile der Lösung, mit welcher W. Ch. Kipling und Edward Arnold in Sudbury (Engl.) die Textilstoffe (besonders Seide) behandeln (D. R. Patent Nr. 101709, amerikan. Patent Nr. 644250). Die genannten Erfinder wendeten auch ein Gemisch von Aluminiumsulfat, Bleiazetat und Tannin an (britischer Patent Nr. 11197/1896).

Aluminiumacetat ist ferner das die Gewebe wasserdicht machende Agens der Imprägnierflüssigkeit von Carl Otto Weber und Tom Taylor in Manchester (britisches Patent Nr. 11020/1898).

Digitized by Google

Analog gehen E. Meunier und C. Bonilat (französisches Patent Nr. 366951) vor.

Zunächst werden nach dem Verfahren der britischen Patentschrift Nr. 14106/1901 die Stoffe in eine Lösung von Aluminiumsulfat, Tannin und Wasser eingebracht, dann getrocknet und mit einer alkalischen Lösung gewaschen, worauf sie nunmehr frei von Fett u. dgl. getrocknet werden. Weiterhin taucht man die Stoffe in ein Bad von Paraffin (Stearin) Vaseline und einem Öl gelöst in rektifiziertem Petroleum. Schließlich behandelt man das zentrifugierte Gut mit gelinder Wärme nach dem Trocknen an der Luft (Herbert John Haddan in London).

Stoffe werden nach Alois Bolom in Prag unter Erhitzung ihrer Luft- und Schweißdurchlässigkeit dadurch wasserdicht gemacht, daß man sie in eine Lösung von essigsaurer Tonerde eintaucht, trocknet und dann mit einer Lösung von Wolframat bezw. Wolframwolfram oder Lanolin tränkt (D. R. Patent Nr. 141411; österr. Patent Nr. 7945).

Original ist zweifellos das Verfahren von Alfred O. Tate in Toronto (Ontario). Dieser imprägniert die Fasern zunächst mit einer Substanz, die den ersteren ihrer Kapillarkraft beraubt, z. B. in einer Seifenlösung, worauf man auf beiden Seiten des Gewebes eine wasserdichte Substanz elektrolytisch niederschlägt. Zu letzterem Zwecke elektrolysiert man z. B. eine Alaunlösung in Gegenwart des imprägnierten Gewebes, wodurch fettsaures Aluminium auf dem Gewebe sich abscheidet (amerikan. Patent Nr. 933861, französisch. Patent Nr. 406782).

Bäder aus Tragacantgummi, Kaseinöl, Fabrikfett, Alkali und Wasser und solche aus Alaunlösungen empfiehlt v. Hart nacheinander zu zuwenden (französisches Patent Nr. 402415, britisches Patent Nr. 13020/1908).

Kupferoxydammoniaklösungen zum Imprägnieren von Geweben stellt Carl Baswitz in Berlin in der Weise her, daß er Kupfervitriol mit Sodalauge fällt und den Niederschlag in Ammoniak löst (britisch. Patent Nr. 16788/1889). Ferner verwendet er Kupferoxydammoniaklösungen vegetabilischen Pergaments (Abfälle aus Pergamentfabriken) zum Wasserdichtmachen und Feuersichermachen von Geweben. Er setzt dabei mit dem Imprägnierkasten und der Trockenkammer einen Exhaustor und einen Absorptionsapparat in Verbindung, um die sich bei Ausübung des Verfahrens entwickelnden Ammoniakdämpfe abzusaugen und von Schwefelsäure absorbieren zu lassen. Um aus der imprägnierten Faser das Kupferoxydhydrat zu entfernen und andererseits einen Niederschlag von basisch schwefelsaurer Tonerde in den Geweben zu erzeugen, behandelt er die letzteren durch der Imprägnierung mit einer Mischung von schwefelsaurem Ammoniak und essigsaurer Tonerde (D. R.-Patent Nr. 54153, amerikan. Patent Nr. 526966, brit. Patent Nr. 20665/1889).

Um halbseidene bzw. halbwollene Gewebe mit dem angestrebten Erfolge mit Cuprammon und Zinkatetat zu behandeln, geht die Firma Wilh. Boeddinghaus & Co. in Elberfeld so vor, daß sie das betreffende Gewebe auf der linken Seite auf der die vegetabilische mit Mordern oder Teerfarbstoffen vorgefärbte oder ungefärbte Faser sich befindet, mit Lösungen von Cuprammon und auf der rechten Seite also die animalische, event. vorgefärbte Faser mit essigsaurem Zink imprägniert (D. R. Patent Nr. 81904).

Wasserdichte, elastische und dabei gefärbte Gewebe aus vegetabilischen Fasern will die bereits oben genannte Firma Wilh. Boeddinghaus & Co. dadurch erzielen, daß man die unversponnenen Fasern oder Garne (oder Gewebe) mit solchen Farbstoffen (z. B. Diphenylamin-Orange, Benzoazurin, Chloramingelb, Diamantschwarz) färbt, die von Cuprammon nicht zerstört werden, worauf man die vorgefärbten, getrockneten Fasern usw. mit dem Salz imprägniert (D. R. Patente Nr. 87998 und 90156).

Behufs Erzielung besserer Töne und größerer Dauerhaftigkeit beim Wasserdichtmachen von Geweben mit Kupferoxydammoniak soll nach dem Vorschlage von Alfred E. Healey in Willenden (Engl.) der Kupferlösung eine Chromatlösung zugesetzt oder das Gewebe nacheinander mit beiden Lösungen imprägniert werden (D. R. Pat. Nr. 84569).

Um die grüne Farbe der mit Kupferoxydammoniak imprägnierten Gewebe zu beseitigen, behandelt man letztere nach dem Vorschlage der Chemischen Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz in Bettenhausen je nach den gewünschten Farbtönen mit Schwefelwasserstoff oder Sulfiden oder Chromaten oder schwefliger Säure bzw. deren Salzen (D. R. Patent Nr. 83902).

An Stelle der Anilinfarben verwendet Dr. Johann Zuurdeeg in Freiburg i. B. Abkochungen von Farbhölzern oder deren Extrakte zum Färben der mittels Kupferoxydammoniak oder Zinkkupferoxydammoniak zu imprägnierenden Gewebe (D. R. Patent Nr. 82623).

Eine Kupferammoniakbouetlösung bereitet sich James Williams in Hackney Wick (amerikan. Patent Nr. 731002, brit. Patent Nr. 19013/1901). Diese Lösung erhält er durch Einwirkenlassen von Ammoniakbouat in Gegenwart von Luft auf Kupferspäne.

Subsulfokupferzyanid dient James Williams in London zum Behandeln der Stoffe (britischer Patent Nr. 12511/1890).

Mit sauren Wismutnitratlösungen imprägniert Hélène Rachel Hirschler in Paris die Gewebe (britisch. Patent Nr. 6747/1894).

Die aus den in Wasser unlöslichen Wolframaten der Kupfer, Blei, Eisen, Zinks, Nickels, Zinns, Kobalts, Mangans, Kadmiums, Quecksilbers und den aus Fetten oder Ölen oder Wachsarten gewinnbaren Öl- oder Fettsäuren oder deren löslichen Salzen, Sulfoderivaten und den löslichen Salzen dieser letzteren auf der Faser erhaltenen Verbindungen machen nach Untersuchungen von Dr. George Grant Hepburn in Schlüsselburg bei St. Petersburg die Faserstoffe wasserdicht. Man kann auch Kupfer- oder Zinkwolframatammoniak zur Herstellung obiger Verbindungen anwenden (D. R. Patent Nr. 119101; österreichs. Patent Nr. 5244).

Wolfram- oder molybdänsaure Salze hat ferner Friedrich William Golby in Chancery Lane zum Imprägnieren benutzt und die imprägnierten Gewebe alsdann durch ein Metallkalkbad gezogen, das geeignet ist, unlösliche Verbindungen oben genannter Art zu erzeugen. Hierauf setzt man die so behandelten Stoffe der Einwirkung von Fettsäureanilinlösungen aus (britisches Patent Nr. 5994/1900).

Natriumwolframat in geschmolzenem Zustande im Gemisch mit Glycerin verwenden Eugen Hornung und Rudolf Lenbl in Wien (amerikan. Patent Nr. 540164).

Der abweichenden Einwirkung von Eisen-, Kupfer- oder Chromsalzlösungen und der jenigen eines Gemisches von Seife, Soda und ve

Digitized by Google

getränkten Wachs unterwirft Lecleroy (Französ Patent Nr 317679) die Stoffe.

Durch Zusatz von Zink zu einer Lösung von vegetabilischen Fasern (Baumwolle) in einer starken Cuprammoniakbrühe (Kupferoxydammoniak) gewinnen Charles Frederic Hime in Crouden Town (London) und John Henry Noad in East Ham (Essex) ein Produkt das sich zum Wasserdichtmachen von Geweben und anderen Stoffen eignen soll (D. R. Patent Nr 50936).

Ein oder beiderseitig werden ferner die Gewebe nach der schweizer Patentschrift Nr 10797 (Dr Johann Zeerdeeg in Freiberg i. Br.) mit Zinkkupferammoniumhydrat überzogen und dar auf rasch getrocknet.

Fett und basische Zinksalze und Benzol entweder in Pastenform oder in einer Lösung in Benzol dienen J. E. Thornton in Altrincham und Ch. F. S. Rothwell in Manchester zum Wasserdichtmachen von Geweben Papier usw (D. R. Patent Nr 124973).

Armand Müller-Jacobs in Richmond Hill imprägniert die Gewebe mit einer Seifenlösung und Alkalibikarbonat und läßt hier auf das Imprägniergut durch eine saure Metallsalzlösung (Aluminiumsalz, Magnesiumsalz, Kalziumsalz, Bariumsalz oder Strontiumsalz) (amerikan. Patent Nr 741112).

Mit Schwermetallsalzlösungen (Zinksalzen) und Eiweißlösungen behandelt Adolf Emmerling die zu imprägnierenden Stoffe (Französ Patent Nr 391932).

Durch Verreiben einer wasserunlöslichen Metallseife (Kupferseife, Aluminiumseife) mit einer Ammoniak- oder Ammonkarbonatlösung erhält Johann Fleth in Wien ein Gewebeimprägnierungsmittel (Österreich Patent Nr 1951).

F. Sauerland in Görlitz behandelt die mit Lösungen von Schwermetallsalzen getränkten und mit gegen Wasser undurchlässigen Stoffen überzogenen Gewebe kurze Zeit mit einer schwachen kochenden Harzseifenlösung usw (D. R. Patent Nr 165101, amerik. Patent Nr 29803).

Otto Sander in Beuel b. Bonn benutzt aus Harzseife und Chlorkalziumlösung hergestellte Kalkseife die er mit Harz, Terpentin und Leinöl zu einer teigartigen Masse anrührt mit Bleiweiß und beliebiger Farbe versetzt und alsdann auf die betreffenden Gewebe aufträgt (D. R. Pat. Nr 22).

9. Verschiedenes.

Die elektrokapillare Durchdringung von Geweben durch Flüssigkeiten die den ersteren verschiedene Eigenschaften verleihen haben Albert Louis Camille Nodon und Louis Albert Bretonneau in Paris durch die Konstruktion eines hierzu geeigneten Apparates gefördert (schweizerischer Patent Nr 14726). Er besteht in einem innen zementierten Behälter in den die Imprägnierflüssigkeit eingegeben wird ebenso die zu imprägnierenden Stoffe. Geeignet gestaltete Elektroden führen den elektrischen Strom dem Bade zu.

Auch auf galvanischem Wege hat man das angestrebte Ziel zu erreichen gesucht. Zu diesem Zwecke tränkt man die Gewebe mit löslichen Metallsalzen und setzt sie dann der Einwirkung eines elektrischen Stromes aus. Hierdurch wird in den Lufträumen des Stoffes ein Metalloxyd niedergeschlagen. Zur Ausführung derartiger Verfahren hat Jean Theodore von Gertel in New York einen Apparat konstruiert bei dem der Stoff zwischen zwei endlosen, über Rollen gleitenden Riemen oder Bändern aus gut laufendem Metall hindurchgeführt wird die als Elektroden dienen. Zu diesem Zweck ist der eine Riemen ständig mit einer Reihe auf einer Platte befindlicher metallischer Streifen in Berührung die mit einem Kondektor in Verbindung sind, an den ein Pol des elektrischen Stromes angeschlossen ist während der andere Riemen über eine mit dem anderen Pol in Verbindung stehende Rolle läuft (D. R. Patent Nr 116594, französ Patent Nr 134331 [1899], amerikan. Patent Nr 653716).

Den elektrischen Strom benutzt Henry L. Bassoorr in Brooklyn und läßt diesen von dem einen Pol durch die lauchr gemachten Stoffe nach dem zweiten Metall oder Kohlepol hindurchströmen (amerikan. Patent Nr 555717).

Die Firma Hülsberg & Co in Charlottenberg behandelt das zu imprägnierende Gewebe zunächst in einem geschlossenen Behälter (etwa 30 Min lang) bei einem Luftdruck von 5 Atm oder dem Druck eines anderen Gases, so daß sich alle Zellen mit Druckgas füllen, hierauf läßt man unter hohem Druck die Imprägnierflüssigkeit eintreten worauf man den Druck z. B. auf 15 Atm erhöht und nach mehreren Stunden aufhebt (Österreich Patent Nr 13031).

B. Die Verfahren zum Unentzündbarmachen der Fasern, Gewebe und Gespinste.

Den sämtlichen der hier in Betracht kommenden Verfahren liegt der Gedanke zugrunde, die an sich leicht zur Entflammung kommenden Textilfasern und -gewebe durch Ein- bezw. Auflagerung unverbrennbarer Substanzen vor Entzündung zu schützen so daß lediglich eine Verkohlung der betreffenden Stoffe bei Berührung mit Flammen möglich ist. Wie aus folgendem ersichtlich hat man eine ganze Reihe von löslichen bezw. an sich flüssigen Substanzen zumeist anorganischer Herkunft zum Imprägnieren der Textilstoffe in Vorschlag gebracht.

So benetzte Harry Grimshaw in Manchester Seife des Ammoniaks mit anorganischen Säuren (Ammoniumsulfat -chlorid, -phosphat) zum Imprägnieren des Gewebes (britischer Patent Nr 16371/1902).

In analoger Weise geht George Wada Wilbur in Manchester vor der zu dem gleichen Zwecke die Textilstoffe mit einem Gemisch gesättigter Ammoniumsulfat- und -phosphatlösungen imprägniert (britisches Patent Nr 9300/1907, französischer Patent Nr 377213).

Ein Gemisch aus Ammoniumchlorid und -sulfat dem unter Umständen noch Talk, Alaun und Borax zugesetzt wird verwenden endlich Samuel Levene in Kent und Salomon Myer Harris in Southport (britischer Patent Nr 17115/1908).

Lösungen die neben Salpeter und Borax Salmiak enthalten, schlägt Margarete Lindroy in Dalton in Furness (England) vor zur Imprägnation von Trattigeweben (Wolle, Flanelette usw.) zu verwenden (britisches Patent Nr 6568/1904). Ferner sollen dem gleichen Zwecke Lösungen dienen die man aus mit Soda oder Pottasche geschmolzener Kieselsäure, Wasser, Ammoniumsulfat und Schwefelsäure erhält (Arthur William Baxter in Perrons Green, brit. Patent Nr 20591/1902). Hugo Roux empfiehlt die Verwendung von Zink-Ammoniumdoppelsulfaten der Borsäure oder Phosphorsäure oder deren Mischungen bei der (französ. Patent Nr 350378). Eine zu bis zu prozent. Ammoniumphosphatlösung wendet

Digitized by Google

Joed Bonoueea (franeßs. Patent Nr 384027) an um mit Ihrer Hilfe unentzündbare Stoffe zu erhalten.

Alaun und Ammonphosphat sind die Bestandteile der Lösoog mit der Guido Blenio in New York (amerikan. Patent Nr 724788) die Gewebe tränkt wenn er sie nach dem Trocknen mit Wasserglas überzieht.

Eine für das beregte Ziel mit Erfolg anzuwendende Flüssigkeit erhält man nach Henry Wigley in London (britt. Patent Nr 3081/1899) dadurch, daß man Ammoneulfat in kochendem Wasser löst stehen läßt durch ein feines Sieb gießt und wenig Kreosot zugibt. Mit dieser Flüssigkeit kann man feine Stoffe wie Musselingaze u. dgl. imprägnieren.

Zum Überziehen von Gewebeu zwecks Überführung der letzteren in feuersichere Stoffe schlägt William Morton Walker in London (britt. Patent Nr 4971/1905) eine Stärke oder einen Kleister vor der Ammoneulfat und eventuell Borax oder Alaun enthält. Ähnlich ist das gleichem Zwecke dienende Pulver zusammengesetzt das den Gegenstand des britischen Patentes Nr 20460/1908 bildet und aus einem Gemisch von gepulverter Stärke (2 Teile) Aluminiomrollat (1 Teil) Ammonphosphat (2—3 Teile) Ammoneulfat (1 Teil) und Ammonchlorid (ein Teil) besteht (Hugo Becker in London). In den durch heißes Wasser daraus entstehenden Kleister bringt man die entsprechenden Stoffe ein läßt sie 10 Minuten darin liegen und ringt sie aus.

Mit mehreren Metallsalzen imprägnieren Dr William Henry Perkin jr und Whipp Brothers and Tod Ltd in Manchester die Rohbaumwolle oder baumwollenen Garnstoffe oder Gewebe. Zu diesem Zwecke behandeln sie die Stoffe zunächst mit Natriumstannat (zinnsaurem Natron) und dann mit einer Lösung eines löslichen Zink- Aluminium- Kupfer- oder Nickelsalzes, z. B. mit essigsaurem Zink essigsaurem Aluminium schwefelsaurem Kupfer oder schwefelsaurem Nickel (D. R. Patent Nr 150405 amerikan. Patent Nr 844642 belgisch. Patent Nr 184371). Die genannten Erfinder fanden ferner daß man den gleichen Effekt auch durch Behandlung der Stoffe mit einer Lösung eines Zinksalzes Aluminiumsalzes Kupfer- oder Nickelsalzes und so dann einer Lösung eines wolframsauren Salzes oder eines oder mehrerer Metallsalze die ein Metalloxyd oder hydroxyd als Säure enthalten (wie Aluminate arsenigsaure oder doppelchromsaures Natron antimonsaure Salze oder Brechweinsteinsäure) erzielen kann (schweizerisches Patent Nr 24717 britt. Patente Nr 9605/1901 21517/1901 und 8500/1902 französisches Patent Nr 318300). Endlich stellten die oben Genannten fest daß auch schon eine Imprägnierung der Stoffe mit Natriumstannat allein genügt, die letzteren unentzündbar zu machen (britt. Patent Nr 24222/1903). Man hat nur nötig die Stoffe mit einer derartigen Lösung zu imprägnieren sie zu trocknen und dann einige Tage sich selbst zu überlassen.

Wright Howarth James Edward Howarth und Thomas Wilson Grant in Manchester wollen die Feuersicherheit von Geweben mit Hilfe eines Gemisches von Salmiak und Borax oder Natriumsulfat herbeiführen — ein Verfahren das sie besonders für den häuslichen Gebrauch empfehlen (britisches Patent Nr 26077/1898).

Ebenfalls Natriumstannat und ein Ammoniakale (Ammoniumsulfat, -chlorid -azetat oder -nitrat) verwenden Dr William Henry Perkin jr und Whipp Brothers & Tod Ltd. in Manchester zu dem Zwecke Rohbaumwolle baumwollene Garnstoffe oder Gewebe unentzündbar zu machen und ein Abschwächen der Feuerbeständigkeit auch nach mehrmaligem Waschen zu verhüten. Sie gehen dabei in der Weise vor daß sie den Stoff mit der Lösung des Stannats (von 24° Bé) gründlich imprägnieren dann ausquetschen trocknen und hierauf durch eine Lösung des Ammoniakales (10° Bé) hindurchziehen. Endlich wird der so behandelte Stoff über heiße Bleche gezogen, wobei die Zinnsäure in der Faser völlig ausgefällt wird (D. R. Patent Nr 152471 schweiz. Patent Nr. 32031, österr. Patent Nr 18971, amerikan. Patent Nr 854906, britt. Patent Nr 9620/1902).

William Watt in Staleybridge (Engld.) hat festgestellt daß Lösungen von Titansalzen (Chlorid Sulfat oder Oxalat) unter event. Zusatz von Ammoneulfat oder nach vorheriger Behandlung der Stoffe mit Natriumsteinatlösung geeignet sind, durch Abscheidung von Titansäure in unlöslicher Form auf oder in den damit behandelten Textilstoffen diese schwerer entzündlich zu machen (D. R. Patent Nr 151641 britisches Patent Nr 9658/1902 amerikan. Patent Nr 723088).

Gleichfalls der Titanverbindungen bedient sich die Manufacture d'Impressions de Mulhouse Limited (französisches Patent Nr 328368). Sie geht so vor daß sie die Textilstoffe zunächst mit einer Sodalösung imprägniert hierauf trocknet mit einer Titansalzlösung behandelt wieder trocknet und dann endlich einer alkalischen Flüssigkeit am besten einer Wasserglaslösung aussetzt.

Molybdänsaures Natron (in Lösung 10proz.) dient der Chemischen Fabrik Altscheberg Alwin Nieske in Dresden als Imprägnierungsmittel für Webstoffe, Kleidungsstoffe Federn, ferner Wertpapiere und Urkunden um diese Gegenstände unentflammbar zu machen. Diese Art der Imprägnierung soll die genannten organischen Stoffe auch gegen die Zerstörung durch die Atmosphärilien und Lebewesen schützen (D. R. Patent Nr 114024 britisches Patent Nr 22085/1899 österreich. Patent Nr 2760 amerikanisch. Patent Nr 675901).

Weiterhin haben auch wolframsaure Salze Verwendung zum Feuersichermachen von Geweben gefunden. So haben William Henry und George Bancroft in Halifax empfohlen Gewebe die insbesondere zur Anfertigung von Kleidern für Arbeiter in Pulverfabriken Gaswerken usw. dienen sollen durch ein 20% Natriumwolframat und 10% Natriumphosphat enthaltendes Bad zu schicken (britt. Patent Nr 24078/1897). Ferner verwendet Charles Dubois ein Alkalidoppelsalz der Wolframsäure und Borsäure zum Imprägnieren von Geweben (französisches Patent Nr 385110). Zu diesem Zwecke stellt er folgende Lösung her: Man löst Natriumwolframat in Wasser kocht die Lösung und setzt ihr auf 4 Teile Wolframsäure berechnet 1 Teile Borsäure zu. Dann läßt man das Doppelsalz auskristallisieren und stellt damit 7,5proz. Lösungen her in denen man die zu imprägnierenden Stoffe 5—10 Minuten lang liegen läßt.

Hier sind auch die Stärken zu nennen die Johann Weller in Köln (D. R. Patent Nr 18916) zum Aporetieren der oberen und unteren Deckstreifen von flammensicheren Isoliergurten verwendet. Diese enthalten neben Reisstärke wolframsaures Na-

tron, event. im Gemisch mit phosphorsaurem Natron.

Andere Erfinder wieder verwenden Aluminium- und Magnesiumverbindungen, um den angestrebten Zweck zu erreichen.

Zur Imprägnierung von entzündbaren Stoffen aller Art empfehlen Johannes Stocker, Hermann Zender und Wilhelm Dahlin in Karlsruhe Lösungen, die aus Mischungen folgender Art unter Zusatz von Wasserglasstärke und Bleiessigsäure entstehen. Man mischt 300 g Kieselsäure mit 665 g Pottaschelauge, 265 g Strontiumsulfat und 300 g Talk und läßt das Gemisch unter Umrühren. Ferner löst man 400 g Feuersalz (Staßfurt) in 4 Liter Wasser, gibt 33⅓ g Natriumbikarbonat hinzu und rührt bis zur Lösung. Dann verrührt man in der Lösung 33⅓ g pulverförmiges gebranntes Alaun. Hierauf gibt man zu der letztbeschriebenen Lösung 500 g der zuerst erhaltenen Lösung und 6 Liter Wasser. Endlich fügt man dem Gemisch 30 g Reisstärke und 5 g Bleizucker zu (britisches Patent Nr. 8380/1896).

Fritz soll nach Heinrich Kumpf in Stuttgart dadurch hart und feuersicher gemacht werden, daß man ihn mit einer Mischung aus Magnesiumsulfat und Aluminiumchlorid Lösung auf beiden oder einer Seite tränkt (D. R. Patent Nr. 110488).

Aluminium- und Magnesiumverbindungen endlich wenden Charles Anthony Burghardt in Manchester und John Thomas Reid in Royton an (britisches Patent Nr. 21848/1902). Sie führen das Baumwollgarn oder die Gewebe durch eine 20proz. Wasserglaslösung, trocknen sie, behandeln sie hierauf mit einer 10proz. Natriumaluminatlösung, trocknen von neuem und lassen das trockene Material durch eine Magnesiumsulfatlösung (10proz.) passieren. An Stelle der letzteren kann auch eine 25proz. Ammonbikarbonatlösung Verwendung finden.

Mit Magnesiumhydroxyd beladen The Calico Printers' Association Limited in Manchester und William Warr in Staleybridge die Textilfasern, indem sie diese mit einem löslichen Magnesiumsalz tränken und dann der Einwirkung kaustischer Soda unterwerfen (brit. Patent Nr. 25166/1904). Weiterhin brachten sie das Magnesium als Magnesiumsilikat auf den Stoffen zur Abscheidung. Zu diesem Zwecke imprägnierten sie die Textilstoffe mit einer Magnesiumsulfatlösung, trockneten sie und behandelten das getrocknete Gut mit einer Wasserglaslösung (britisches Patent Nr. 25167/1904).

Aluminiumsulfat neben einem Ammonsalz (Ammonsulfat) und Mangansulfat wendet John Rylance in Cheadle Hulme zum Feuersichermachen von Textilstoffen an (brit. Patent Nr. 28658/1908). Seine Imprägnierlösung besteht aus 4 Teilen Ammonsulfat, 1 Teil Aluminiumsulfat, 1 Teil Mangansulfat und 48 Teilen Wasser.

Kokosnußfaser macht Robert Sunner in Horton dadurch elastisch und nichtentzündbar, daß er sie mit einer Lösung von Alaun und Soda tränkt (britisches Patent Nr. 9840/1909).

Baumwollballen macht Henry V. Haley in Oklahoma (U.S.A.) dadurch feuersicher, daß er sie auf ihrer Oberfläche mit einer Lösung von Borsäure und Kristallsoda imprägniert (amerikanisches Patent Nr. 865233).

Carl Bauwitz in Berlin schlägt als Imprägnierungsmittel ein Gemisch von Amphibolin oder einer anderen natürlichen Erde, Kieselgur oder ein anderes gelatinöses Material, Chromalaun, Ammonsulfat und Wasser vor (britisches Patent Nr. 8667/1900).

Unter der Entzündungstemperatur des Holzes schmelzen die beiden Salze der Pyro- und Orthophosphorsäure, $Na_2H_2P_2O_7$ und NaH_2PO_4, und sind daher nach Angabe William D. Patterson in New York event. im Gemisch mit Ammonsulfat zum Imprägnieren von sonst leicht entzündlichen Fasern geeignet (amerikanisches Patent Nr. 806311).

Ferner hat man vorgeschlagen, Filz dadurch feuersicher zu machen, daß man ihn mit einem flüssigen Gemisch von (geschmolzenem) Pech, Terra alba, Soda, Salz und Steinkohlenteer behandelt (George Rogers und John Rogers in Ballymacarrett (Irland) (britisches Patent Nr. 11749/1889).

Henry A. Clausen in Brooklyn macht Gewebe dadurch feuersicher, daß er sie zunächst stärkt, hierauf mit Kieselguhr und Kreide enthaltendem gekochtem Leinöl überzieht, sodann ihre Oberfläche mit einer Lösung von Kautschuk und Paraffin in Leinöl und endlich das Ganze mit einem Gemisch von Wasserglas, Chlorkalzium und Kochsalz überzieht (amerikan. Patent Nr. 496599).

Um Gewebe für Theaterdekorationszwecke geeignet, also in erster Linie unverbrennlich zu machen, verwenden Hippolyte Simon Surillot und Henry David in Paris Lösungen zum Imprägnieren dieser Stoffe, die aus den Verbindungen des Zuckers mit Kalium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Aluminium- oder Ammoniumborat (bezw. Phosphat, Silikat und Wolframat) und geringen Mengen Säure (Phosphorsäure, Kieselsäure, Wolframsäure) bestehen (D. R. Patent Nr. 202800). Derartige Lösungen von 10° Bé werden auf kaltem Wege angewendet.

Fritz Doppesen in Berlin versieht die Gespinste oder Gewebe mit einem Überzug eines dickflüssigen Gemisches aus Glycerin und pulverisiertem Arbeit oder Graphit oder einem anderen feuerbeständigen Mineral, wobei je nach dem Verwendungszwecke die Stoffe entweder vorher mit Leinöl-Firnis getränkt oder nachher mit Ölfarben anstreichen überdeckt werden (D. R. Patent Nr. 102314). Weiterhin fand er, daß es auch mit einem Gemisch von Leinölfirnis und Asbestpulver gelingt, Gewebe und Gespinste feuerfest und wasserdicht zu machen (D. R. Patent Nr. 108765). Die so behandelten Gewebe eignen sich besonders zur Anfertigung von Mehlsäcken.

Um Asbestfilzen geflochte und gewebe wasserdicht und unentflammbar zu machen, überzieht sie Dr. Karl Goldschmidt in Laufenburg, Nürnberg mit einer Acetylcelluloselösung, der Zusätze wie Titanweiß, Kaolin oder andere gefärbte und ungefärbte, inaktive Stoffe beigegeben werden können (D. R. Patent Nr. 289116). Durch dieses Verfahren soll erzielt werden, daß man mehr Farben auf den Geweben zur Verwendung bringen kann, weil alle die farbenprächtigen organischen Farbstoffe sowohl in wäßrigen als in alkoholischen oder Benzol-Lösung aufgetragen werden können und glatt auf dem nach oben erhaltenen Malgrund fixiert werden. Die nach diesem Verfahren erhältlichen Stoffe sind daher zu Theaterdekorationen sehr geeignet.

Wasser- und luftsichere Stoffe lassen sich nach der Erfindung von Athol Mayhew in Heme Hill (britisches Patent Nr. 10771/1908) aus mehreren Lagen Stoff bestehen, auf bezw. zwischen welche Mischungen folgender Zusammensetzung gebracht werden. Einmal vereinigt man

Digitized by Google

Gelatine oder Leim, Glycerin und Chromalaun oder Kaliumbichromat sowie Wasser; das andere Mal mischt man Magnesiumchlorid und Kieselsäuretaster mit Wasser. Beide Gemische werden vermengt, dann mit den Gewebe(Erge)n in Berührung gebracht und letztere sodann dem Licht ausgesetzt. Das so behandelte Material wird schließlich gepreßt.

Ferner hat sich nach Angabe der amerikanischen Patentschrift Nr. 974777 (John W. Aylsworth in East Orange) Chlornaphthalin vom spez. Gewicht 1,65 bis 68 % Chlorgehalt und Schmelzpunkt 267° F als geeignet zur Feuersichermachung von animalischen und vegetabilischen Fasern erwiesen. Diese Verbindung ist wachsähnlich und wird in Lösung (Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid) zur Imprägnierung der Fasern verwendet. Später fand der genannte Patentinhaber, daß auch zu besagtem Zwecke noch andere unbrennbare, beständige und flüssige oder wachsartige Substanzen, insbesondere Hexachlornaphthalin ($C_{10}H_2Cl_6$) verwenden lassen (amerikanisches Patent Nr. 914300).

Der unentzündbare Anstrich (auch für Gewebe) von Paulin Dillenseger (französ. Patent Nr. 414602) endlich besteht aus einem Gemisch von Ammoniumsulfat, Kristallsoda, hydrolysiertem Kaolin, Vesuvbenzene und den übrigen Mineralfarbstoffen.

Die Harze.

Bearbeitet nach der Patentliteratur von Dr. Max Eckert in Halensee. (Schluß.)

Friedrich Hulfin Mainz gewinnt nach den Angaben der österreichischen Patentschrift Nr. 3995 beim Bleichen des Schellacks ein nicht zerbröckelndes und zerfallendes Produkt von schönem Aussehen und großer Härte von unbeeinflußter Haltbarkeit und Dauerhaftigkeit, indem das Fällen der gebleichten Rohschellaklösung aus der wässrigen Sodalösung mittels einer flüchtigen organischen Säure (Essigsäure) erfolgt, deren Fällungsüberschuß durch Kochen entfernt wird. Am geeignetsten ist reiner Essigsäure, welche beim Kochen des gefällten Schellacks vollständig aus demselben entweicht, ohne auch nur eine Spur von Säurerückständen zu hinterlassen. Hierdurch wird der besonders für die Lack- und Firnisfabrikation so nachteilig wirkende Säuregehalt des Schellacks völlig beseitigt.

Um kein verteilte Harze herzustellen, gießt man nach Josef Mrusek in Drutschbrod (Böhmen) ein Gemenge von Harz mit Harzöl oder Harzsäure im siedenden Zustande in kochendes durch Karzenschleimig gemischtes Wasser, rührt, worauf sofort die allerfeinste Verteilung des Harzes erfolgt. Die Anwendung des verflüssigten Harzes ist vielseitig und mannigfaltig, unter anderem zur Appretur und zum Wasserdichtmachen von Garnen und Geweben, zum Leimen von Papier statt des jetzigen Harzseifen, als Firnis für Anstrichfarben, zum Einkapseln von Selchfleisch, Wurstwaren usw. (vgl. österreichische Patentschrift Nr. 42155).

Die österreichische Patentschrift Nr. 33700 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von zu Lack, Imprägnierungs- und Isolationszwecken dienenden Massen, welches darin besteht, daß Kresalin und kresolhaltige Substanzen mit Fett oder Harzölen oder mit Fett oder harzhaltigen Substanzen erhitzt werden.

Gottfried Dietrich in Zürich-Wollishofen will gemäß österreichischer Patentschrift Nr. 45762 Harzersatzstoffe herstellen, indem er Fett oder Harzsäuren- dieren Verbindungen z. B. Öle oder solche Stoffe, welche Fett- oder Harzsäuren oder deren Verbindungen enthalten, auf Albumine und Albumoide bei Temperaturen einwirken läßt, bei welchen eine Spaltung der Molekülle der aufeinander einwirkenden Stoffe eintritt. Beispielsweise erhitzt man 6 Gewichtsteile Sojaöl oder Fibrein mit 92 Gewichtsteilen Leinöl, Kiefernöl, Holzöl oder anderen Fettsäuren oder Harzsäuren (oder mit entsprechenden Ölen) 25 Gewichtsteile Kresin mit 185 Gewichtsteilen Leinöl, Holzöl usw. oder andern Fettsäuren oder Harzsäuren bei Temperaturen, bei denen eine Spaltung der Moleküle der aufeinander einwirkenden Stoffe vor sich geht. Die erforderliche Temperatur ist erreicht, sobald die Entwicklung von Wasserdämpfen und von petroleumartigen Kohlenwasserstoffen vor sich geht; die aus dem Erhitzungskessel abgeleitet werden; durch den Kessel läßt man einen indifferenten Gasstrom strömen. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist bei gewöhnlicher Temperatur eine feste elastische Masse, die in Benzol und anderen Lösungsmitteln löslich ist; längeres Erhitzen an der Luft macht die Masse unlöslich. Sie findet in der Lack-, Firnis- und Malerfarbenfabrikation, als Zusatz zu Bindemitteln Verwendung; weiter dient sie in der Elektrotechnik als Isolierlack, wie auch als Isolierkörper. Die Masse läßt sich auch auf kaltem und warmem Wege vulkanisieren.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. erhielt nach den Angaben der schweizerischen Patentschrift Nr. 44096 Harzersatzmittel, her, indem sie auf ein Molekül Naphthalin bei Gegenwart von Säuren mehr als ein halbes Molekül Formaldehyd einwirken läßt; zweckmäßig kommt der Formaldehyd im Entstehungszustand zur Anwendung. Es entsteht ein erst bei höherer Temperatur schmelzendes Kondensationsprodukt, das beim Erkalten zu einer gelbbraunen glasigen Masse erstarrt und im gemahlenen Zustand ein gelblich weißes Pulver darstellt. Beispielsweise läßt man in einer Lösung von 100 Teilen Naphthalin in 400—600 Teilen Chloroform gemischt mit 54—60 Teilen Methylal im Rührkessel am Rückflußkühler 100 Teile Schwefelsäure (66° Bé) fließen; dabei steigt die Temperatur auf etwa 40° und wird durch Anwärmen im Verlauf von 1—2 Stunden auf etwa 50—60° C erhöht. Darauf wird die Schmelze mit Wasser versetzt, das Chloroform mit Wasserdampf abgetrieben und der grobkörnige Rückstand durch Absaugen, Waschen, nasses Mahlen, Sieben von Sande befreit. Das Produkt kann ohne weiteres Verwendung finden. An Stelle dessen kann man auch in der Weise verfahren, daß man 100 Teile gepulvertes Naphthalin in ein Gemisch von 70 Teilen 30proz. Formaldehydlösung und 100 Teilen Schwefelsäure (66° Bé) einträgt. Unter starkem Rühren wird auf 120 bis 140° C erhitzt und diese Temperatur beibehalten, bis die Reaktionsmasse zu einem zähen Teig erstarrt, der mit heißem Wasser salgenommen, durch Dekantieren

Erstarrenlassen, nasses Mahlen und Absaugen mit Wasser von Säuren befreit wird.

Um die Herstellung einer Harzersatzmittel aus Glycerin, Formaldehyd und Phenol handelt es sich bei dem Verfahren nach schweizerischer Patentschrift Nr 43633 (Les Produits Chimiques de Cresay Limited Guernesey Ile de Guernesey, England). Danach werden z. B. 200 kg Glycerin mit 100 kg Formaldehyd bei Gegenwart von 30—40 kg Salzsäure von 21° Bé bis zum leichten Sieden erhitzt, nachdem man die Masse bis auf 80° C sich hat abkühlen lassen, setzt man etwa 100 kg reines Phenol von hohem Gehalt hinzu, wobei sich die Masse zum Sieden erhitzt, bis nach einiger Zeit über der glyzerinhaltigen Flüssigkeit sich ein dicker Öl bildet, der von jener getrennt und wiederholt gewaschen wird. Zur Befreiung von Wasser erhitzt man das Öl auf 100° C und schließlich zu 150° C bis eine Probe anzeigt, daß das Produkt beim Erkalten eine harte und glänzende Masse bildet (vgl. auch britische Patentschrift Nr 16528 v. J. 1908).

Heinrich Tiemann in Stolp in Pommern will gemäß französischer Zusatzpatentschrift Nr 3589 zu Patent Nr 345196 (vgl. auch D. R. P. Nr 163525 Kl. 22h) aus den Beinrückstandsabfällen der γ-Harzisolierung und zur Lackfabrikation benutzen. Zu dem Zwecke werden diese mit Chloroform behandelt und aus dem erhaltenen Gemisch von α, β und γ-Harz durch Erhitzen und Umschmelzen das γ-Harz getrennt, mit Terpentinöl und Leinölfirnis verarbeitet gibt es einen guten Lack.

Die Société Guignard et Lestoudie in Bordeaux (Frankr.) schlägt in der französischen Patentschrift Nr 362264 vor, Harzwasser entweder über freiem Feuer oder mittels gewöhnlichen Wasserdampfes mit überhitztem Wasserdampf abzudestillieren, um ein reineres Produkt zu erhalten und den Destillationsprozeß zu beschleunigen und zu verbilligen.

Robert Groppler in Berlin will gemäß französischer Patentschrift Nr 366980 aus den Früchten und verschiedenen Teilen kopalhaltiger Bäume z. B. aus Tiorhilohium veiraceum Kopalharz gewinnen. Zu dem Zwecke werden die betreffenden Früchte oder Baumstücke stark getrocknet, gebrochen und in Extraktionsapparaten mit Lösungsmitteln behandelt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittels und Reinigen und Trocknen des Rückstandes erhält man das Kopalharz (vgl. auch britische Patentschrift Nr 12885 v. J. 1906).

Um Kopalharz in Öl löslich zu machen, ohne Substanzverlust und ohne ihn dabei zu entfärben, soll man nach britischer Patentschrift Nr 5380 v. J. 1890 (Arthur French Sr George Redhill, Surrey) es in seinen eigenen Dämpfen oder Destillationsprodukten oder über in Gegenwart von Öl erhitzen.

George Hood Smith Kensington (Middlesex) schlägt in der britischen Patentschrift Nr 7036 v. J. 1897 vor, harte Harze, wie Kauri, Kopal, Anime, Bituriein u. dgl. dadurch vollständiger in Öl oder anderen Lösungsmitteln löslich zu machen, daß man ihnen eine geringe Menge einer Lösung eines Weichharzes, z. B. Dammarharz, zusetzt, an Stelle dessen kann man auch eine geringe Menge eines geeigneten Harzdestillates verwenden.

Dr. Felix Müller und Dr. Georg Roßberg in Schwaedorf (Bayern) wollen gemäß britischer Patentschrift Nr 17427 v. J. 1909 den Schmelzpunkt von Harzen herabsetzen, indem sie die Harze zunächst schmelzen und danach erst im Destillationskessel im Vakuum erhitzen. Je länger das Harz erhitzt wird, desto mehr wird der Schmelzpunkt erniedrigt.

Die Elektricitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg macht in der britischen Patentschrift Nr 7625 v. J. 1907 Angaben über das Härten von Kolophonium und anderen weichen Harzen. Danach wird geschmolzener Kolophonium mit oder ohne Zusatz von trocknenden Ölen, z. B. Chinesischem Holzöl oder Leinöl, und mit oder ohne Zusatz von Trocken- und Oxydationsmitteln mit Luft oder Sauerstoff behandelt, indem man diese durch die schmelzflüssige Masse leitet. Der Prozeß kann beschleunigt werden, wenn man während desselben die Temperatur erhöht, es entsteht hierbei aber ein dunklerer Produkt als bei Anwendung niedrigerer Temperatur. Das Verfahren kann auch unter Druck durchgeführt werden.

George Fry in Berwick on-Tweed macht in der britischen Patentschrift Nr 196876 v. J. 1902 den Vorschlag, Harze und harzartige Produkte, die besonders für die Lack- und Firnisfabrikation brauchbar sind, in der Weise herzustellen, daß man vegetabilischen Kohlenwasserstoffe, z. B. Terpentin in seinen verschiedenen Formen, und deren Derivate, z. B. Kolophonium, durch Behandeln mit Salpetersäure oxydiert und das erhaltene Produkt über einem Sandbad versetzt.

Harzersatzmittel aus Aldehyden und Phenolen stellt Louis Helm in Le Vésinet (Seine-et-Oise) gemäß britischer Patentschrift Nr 25276 v. J. 1907 her, indem er diese mittels Aminen oder Ammoniumsalzen kondensiert, beispielsweise läßt man 290 Teile Naphthol $C_{10}H_7OH$ in 150 Teilen einer 40proz. Formaldehydlösung CH_2O und setzt 95 Teile Anilin $C_6H_5NH_2$ hinzu, so erhitzt sich die Mischung, nach Beendigung der Reaktion gießt man die Flüssigkeit ab und wäscht den Harzrückstand, event. kann man der Probe entweder unter Wasser oder an der Luft noch weiter erhitzen. Anstatt der Naphthole kann man auch Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ benutzen, das Anilin kann z. B. durch Ammoniumkarbonat vertreten werden. Die hiernach gewonnenen Harzmassen dienen in der Lackfabrikation und auch zur Bereitung plastischer Massen.

Über die Bereitung chlorierter und oxydierter Harze usw. machen die Electrolytic Alkali Company Limited in Middlewich (Chester), Charles Cunningham Cuner in Belfast (Irland) und John William Stubbs in Cledford Lane (Middlewich) in der britischen Patentschrift Nr 741 v. J. 1908 nähere Angaben. Danach werden die Harze in Tetrachlorkohlenstoff gelöst (2 T.) und durch die Lösung Chlorgas geleitet. Die Temperatur steigt zunächst, sobald die Temperatur sinkt, ist die Reaktion beendet. Soll ein Oxydationsprodukt entstehen, so wird zu der Harzlösung zunächst Wasser zugesetzt und dann Chlorgas durchgeleitet.

Harry Wildey Johnson Stockport (Cheshire) schlägt für die Herstellung von für die Lack- und Firnisfabrikation geeigneten Harzen vor (vgl. britische Patentschrift Nr 20579 v. J. 1908), ein Gemisch solcher, z. B. Sandarak, Kanadabalsam und Ricinusöl, im rohen oder Handelszustand im Vakuum zu erhitzen und das Ganze von den flüchtigen Verunreinigungen zu trennen.

Um Harze in natürlicher Reinheit aus dem Holze zu gewinnen, benutzt man die leicht siedenden Bestandteile des Holzes als Extraktionsmittel in einem Schleuderapparat und destilliert

Digitized by Google

den Extrakt im Wasserdampfstrom im geschlossenen Kessel, wobei die leicht siedenden Bestandteile übergehen, während die harzigen Bestandteile zurückbleiben (vgl. britische Patentschrift Nr. 5978 v. J. 1909 von Campbell Patrick Ogilvie in Manningtree, Essex).

Gabriel Col in Castel-Jaloux (Lot-et-Garonne, Frankr.) reinigt Harze, z. B. Terpentin, in der Weise, daß er die erhitzten Rohprodukte zuerst umrührt, dann in Absitzgefäße laufen läßt und nach dem Absitzen den oberen Flüssigkeitsteil abfließen läßt und destilliert, bis die flüchtigen Bestandteile in einen Kondensator gelangt sind (vgl. französische Patentschrift Nr. 198161 und amerikanische Patentschrift Nr. 495543).

Zur Bereitung von Kolophonium soll man nach den Angaben von Herbert L. Etheridge in Quitman (Mississippi) (vgl. amerikanische Patentschrift Nr. 508668) verschiedene Grade des Kolophonium liefernden Terpentins mischen und eine bestimmte Menge eines Blaumittels, z. B. „Waschblau", zusetzen, um danach das Gemisch zu destillieren.

Harzsaure Metallverbindungen stellt man nach der amerikanischen Patentschrift Nr. 521270 (Franz Pirschl in Brooklyn, New York) in der Weise her, daß man Kolophonium mit einem Metalloxyd in Gegenwart eines Harzöles schmilzt; man kann auch in der Weise verfahren, daß man Kolophonium schmilzt und ein Metallhydroxyd in Gegenwart eines Harzöles zusetzt. Die Salze dienen zur Lack- und Firnisbereitung, zum Wasserdichtmachen von Geweben u. dgl. m.

Um eine für die Firnis- und Lackbereitung geeignete Harzmasse herzustellen, fährt man nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift Nr. 587345 (James Todd in Allegheny, Pennsylvania) einen Scurahnie von verhältnismäßig niedrigem Schmelzpunkt in einem Leuchtgasmetall in Gegenwart eines Metalloxydes, wodurch eine neutrale Seife gebildet wird, erhitzt dann die Temperatur bis eine chemische Umsetzung stattgefunden hat, die an dem Entweichen von Kohlensäure und Wasserdämpfen kenntlich ist; es resultiert eine Harzmasse von hohem Schmelzpunkt, beispielsweise löst man Kolophonium in Benzin, Terpentinöl, Leuchtöl, Benzol oder dgl. bei Gegenwart von Zinkoxyd, worauf die Masse erhitzt wird. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Harzmasse liegt bei 100° C.

Edw. Marten Beck schlägt vor (vgl. amerikanische Patentschrift Nr. 627452), Harzmassen, die für die Lack- und Firnisfabrikation geeignet sind, in der Weise herzustellen, daß zu einer bestimmten Menge schmelzflüssigen Kolophoniums ein Öl zugesetzt wird, das aus dem Baum Aleuriter cordata gewonnen wird, worauf man das Gemisch unter gründlichem Umrühren kocht; beispielsweise verfährt man derart, daß man 250 kg Kolophonium bei einer Temperatur von etwa 400° F schmilzt und hierzu 37 Pfd. an der Luft gelöschten Kalk zusetzt, worauf die Masse gründlich durchgerührt und die Temperatur allmählich auf 525° F gesteigert wird; bei dieser Temperatur läßt man die Masse drei Stunden lang unter fortwährendem Umrühren. Das Öl gibt man 10 Pfd. eines geeigneten Trockenmittels, z. B. Bleiacetat, hinzu, kocht noch eine halbe Stunde lang, worauf 188 Pfd. Holzöl — gewonnen aus Aleurites cordata — in rohem Zustand zugesetzt werden; die Temperatur sinkt auf etwa 425° F; dann setzt man allmählich 5 Pfd. luftgelöschten Kalk oder dgl. zu, durchmischt die Masse und läßt schließlich erkalten (vgl. auch die amerikanische Patentschrift Nr. 627453).

Franz Gustav Kleinstäuber in Pankow b. Berlin gibt in der amerikanischen Patentschrift Nr. 954646 eine Methode zum Lösen von Harzen an. Danach stellt man zunächst in gewöhnlicher Weise eine Lösung her und mischt damit eine bestimmte Menge einer Masse, die aus einer Lösung von Dammar- und Harzöl in Benzol und Terpentinöl besteht, erhitzt die Mischung von 40° C auf 50° C und setzt unter Umrühren eine bestimmte Menge Rosmarinöl zu (vgl. auch amerikanische Patentschrift Nr. 656252).

Um Kopalharze in Lösung zu bringen, soll man nach der amerikan. Patentschrift Nr. 655499 (George C. Lymn in New York) einen Teil desselben in der Hitze und unter Druck in Aceton und einen anderen Teil gleichfalls in der Hitze und unter Druck in Methylalkohol lösen; beide Lösungen vermischen und mit Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl- u. dgl. Alkohol versetzen; das flüchtige Lösungsmittel wird nachher abdestilliert und man erhält eine pastenartige Masse, die zur Herstellung von Kunstgummi benutzt werden kann.

Harzsubstanzen gewinnt man gemäß amerikanischer Patentschrift Nr. 764863 (William B. D. Penniman in Baltimore) aus dem Holz der Harztanne (Pitch Pine), indem man dieses in Wasser taucht, dann in dem Extraktionskessel ein Vakuum herstellt, wodurch die im Holz enthaltene Luft und anderen Gase gleichzeitig mit den Harzstoffen aus den Poren ausgetrieben werden und an die Flüssigkeitsoberfläche treten. Zur selben Zeit erniedrigt man die Temperatur, damit die Harzöle nicht abdestillieren können, und trennt diese dann von der Flüssigkeit durch Dekantieren.

Dr. René Bahn in Mannheim stellt nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift Nr. 898307 ein Harzersatzmittel her, indem er in Gegenwart einer Säure auf je ein Molekül Naphthalin je etwas mehr als ein halbes Molekül Formaldehyd einwirken läßt. Das erhaltene Produkt ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Terpentinöl, Leinöl, aber löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Naphtha und Chlorbenzol. Beispielsweise bringt man 100 Teile pulverisiertes Naphthalin unter Umrühren in eine Mischung von 80 Teilen 30proz. Formaldehyds mit 110—115 Teilen 17proz. Schwefelsäure. Dann steigert man die Temperatur allmählich bis auf 100° C und hält diese Temperatur event. unter Kühlung aufrecht; durch 1½ Stunden wird die Masse dick, worauf man sie mit heißem Wasser behandelt, dekantiert und abkühlen läßt; durch Waschen mit Wasser und Filtrieren wird sie von anhaftender Säure befreit. Um das Rohprodukt zu reinigen, löst man es in Benzol, Nitrobenzol, Chlorbenzol und fällt mit etwas Alkohol, Aceton oder Äther in der Lösung zurückgebliebenes unverändertes Naphthalin aus. Das Produkt stellt eine gelbbraune glasige Masse dar, die im gepulverten Zustand gelblich weißes Aussehen besitzt.

Gleichfalls eine Kunstharzmasse aus Formaldehyd und Phenol will Léon Grognot in Paris gemäß amerikanischer Patentschrift Nr. 906219 herstellen. Das Verfahren deckt sich im wesentlichen mit dem weiter oben beschriebenen der schweizerischen Patentschrift Nr. 43633 von „Les Produits Chimiques de Croissy, Limited, Guernesey, Ile de Guernesey, England".

In der amerikanischen Patentschrift Nr. 934257 macht Homer T. Yaryan in Toledo (Ohio, U. S. A.) den Vorschlag, eine Reinigung von Kolo

Digitized by Google

phoolum in der Weise zu bewirken, daß man die Lösung des Kolophoniums in einem Kohlenwasserstoff gründlich mit kaltem Wasser durchmischt, worauf die sich in der Ruhe auf dem Wasser absetzende reine Kolophoniumlösung vom Wasser getrennt wird.

Gereinigte Wolkenseife in New York beschreibt in der amerikanischen Patentschrift Nr. 942 369 ein Verfahren zur Gewinnung von Harz und Terpentin aus Holz durch Destillation im Wasserdampfstrom bei einer Temperatur, die unterhalb des Siedepunktes des Terpentins liegt und nachfolgender Behandlung des Harzes durch Extraktion mit einem unterhalb flüchtigen Lösungsmittel.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Schellacks aus Stocklack bildet den Gegenstand der amerikanischen Patentschrift Nr. 975 224 von Gilbert John Fowler in Urmston (Manchester, England). Danach werden beispielsweise 100 kg Stocklack in einem Extraktionsapparat bei einer 20° C nicht übersteigenden Temperatur mit 150—200 Liter denaturiertem Spiritus behandelt; nach Entfernung des Extraktes wird der Rückstand abermals mit 150 bis 200 Liter kaltem Alkohol ausgelaugt bis ein wachs-, farbstoff- und holzhaltiger Rückstand verbleibt. Die Schellacklösung läßt man nach Dekantieren in einen Vakuumdestillationsapparat, wo etwa 90 % des Alkohols abgetrieben werden; darauf leitet man unter Umrühren Dampf in die Masse, wodurch die letzte Alkoholmenge entfernt wird. Der geschmolzene Schellack wird dann abgezogen und geformt. Der im Extraktionsapparat verbliebene Rückstand wird nach Behandlung mit kaltem Alkohol zur Entfernung von Schellack mit heißem Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. dgl. behandelt, bis das Wachs vollkommen entfernt ist. Hierauf entfernt man dann Lösungsmittel durch Destillation. Der Lackfarbstoff und die Holzteilchen werden schließlich mit Alkali behandelt, um den Farbstoff aufzulösen, danach wird filtriert, um von den Holzstoffen zu trennen, und mit Hilfe einer Säure wird der Farbstoff aus der alkalischen Lösung gefällt.

Gegenstand der amerikanischen Patentschrift Nr. 939733 von Lawrence C. Miner in Cincinnati (Ohio, U. S. A.) ist ein Verfahren zum Bleichen von Kolophonium mit Hilfe der ultravioletten Strahlen. Zu dem Zwecke bringt man geschmolzenes Kolophonium in einen beheizten Kessel, dessen Innenwandung mit einer weißen reflektierenden Oberfläche versehen ist. In gewissen Abständen sind in die Seitenwandung Uvirollampen angebracht, die kurzwellige (ultraviolette) Lichtstrahlen auszusenden vermögen.

Referate.

Berichte aus der Kautschukliteratur

Bearbeitet von Dr. E. Klindworth in Berlin.

H. Gerhardus: Über die physikalische Beschaffenheit der kautschukführenden Latices und über die angenommene „Koagulations"-Theorie (The India Rubber Industry S. 225—230).

Abgesehen von kleinen Abweichungen, die durch verschiedenes Herkommen bedingt sind, enthalten die Latices neben Kautschuk Eiweißstoffe, Harze, bestimmte Zuckerarten, mineralische und organische Salze, Spuren ätherischer Öle, Wasser und Enzyme. Der Kautschuk ist darin in Form kleiner, durchsichtiger Teilchen vorhanden, die durch Reflektion und Brechung des Lichtes die Undurchsichtigkeit der Latex hervorrufen. In Abhängigkeit vom inneren Durchmesser der ölführenden Gefäße und der Bewegung der Milchsaftes in denselben wechseln die Kautschukteilchen in Form und Größe. Zweifellos sind diese Partikelchen verschiedener Größe im frischgezapften Latex vermischt und nähern sich erst nach einiger Zeit der Oberfläche im Verhältnis ihrer Massen. Das spezifische Gewicht des Kautschuks (im reinen Zustande ist 0,920 bei 14° C, während das der Latices von 0,973 bis 0,980 schwankt. Da der Kautschuk spezifisch leichter als das Serum ist, in dem er sich befindet, so stellt der Latex eine Emulsion dar. Koagulation wird eintreten, wenn der physikalische Gleichgewicht der Flüssigkeit gestört wird. Die Beständigkeit einer Emulsion hängt nun wesentlich von der Volumenheit ab, mit der die Schwerkraft überwunden ist. In dieser Richtung wirkt eine Verringerung der Oberflächenspannung, die durch die Gegenwart eines kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Häutchens erzielt wird, das die Kautschukteilchen umgibt. Nach Wahnes Ansicht ist jeder dieser Tröpfchen von einer äußeren feinen Eiweißhaut umgeben, und die Abscheidung der Kautschuks aus dem Latex erfolgt, wenn das Eiweiß zur Koagulation gebracht wird. Entgegen dieser Auffassung konnte der Verfasser in Übereinstimmung mit Spence an Hand von Versuchen feststellen, daß die Absonderung der Kautschuks von dem Gerinnen des Eiweißes unabhängig ist. Möglicherweise wirken die Eiweißstoffe als emulgierendes Agens, mit der Aufhebung der Emulsionszustandes haben sie aber nichts zu tun. Demnach muß die Schutzhülle der Kautschukteilchen also aus einem anderen Material bestehen, das entweder fest oder flüssig ist, und die Kautschukteilchen wahrscheinlich diskontinuierlich umgibt. Die Beständigkeit des physikalischen Gleichgewichtes des Latex hängt von der Viskosität der emulgierenden Agens und von der Größe der Kautschukteilchen ab, d. h. je kleiner diese sind, desto größer die Viskosität der Latex. Das Ende des Emulsionszustandes hängt hauptsächlich mit der Erzeugung einer negativen Oberflächenspannung zusammen. Eine starke Verringerung der positiven Oberflächenspannung genügt allein nicht. Alkohol z. B. reduziert die Oberflächenspannung der Mutterlauge sehr heftig und erzeugt bei genügendem Zusatze eine solche entgegengesetzter Art. Eine chemische Veränderung erleidet die Kautschukteilchen bei der Emulsionierung nicht. Der rein physikalische Charakter der Koagulationsprozesses beweist der Umstand, daß auch Eingriffe rein physikalischer Natur, wie Zentrifugieren, Verdünnen etc. mehr oder weniger vollständig die Entmischung bewirken.

H. S. Smith: Das Zentrifugieren von Kautschuklatex (The India Rubber Industry S. 231—233).

Der Verfasser berichtet über Versuche, die er mit Latices von Castilloa, Hevea und Funtumia versuchte, um aus ihnen den Kautschuk durch Zentrifugalkraft abzuscheiden.

W. Fahl: Die Entdeckung des Parazauzes (The India Rubber Industry 234—242).

Der Parakautschuk Brasiliens war bisher dem Heveaplantagenkautschuk in seinen Eigenschaften weit überlegen, obgleich die Mutterpflanze beider Produkte die gleiche war, und sich die klimatischen und Bodenverhältnisse der Produktionsländer sehr ähnelten. Die Ursache dieser Qualitätsverschiedenheit war in dem Unterschiede der Herstellungsweisen zu suchen. Die Eingeborenen Brasiliens gewinnen den Kautschuk, indem sie den Latex zu Hohlstangen dem Rauche eines Feuers aussetzen. Das Feuer wird von gesammelten Holz und Nüssen der Urukuripalme angemacht. Diese Nüsse werden verwendet, weil sie im Tropenwalde nicht leicht 10 trockenen Holz zu finden und die harten trockenen Nußschalen sowie die ölreichen Kerne ein gutes Brennmaterial darstellen. Die Verbrennung harten, trockenen Holzes ist aber eine sehr vollkommene, und die entwickelten Kohlenwasserstoffe verbrennen zu Kohlensäure und Wasser. Nach den Versuchen des Verfassers ist nun die Kohlensäure bei diesem Prozesse der eigentliche Koagulationsmittel und der Rauch spielt nur die Rolle der Ueberträgers. Die in ihm noch vorhandenen anderen Substanzen wie Kreosot, Glycerin etc. üben nur eine sekundäre, geringere Wirkung aus. Für die großen modernen Plantagen war es unmöglich, diesen langsam verlaufenden Räucherungsprozeß anzuwenden und daher nahmen sie zu Koagulationsmitteln Zuflucht, die einen rentablen Betrieb gestatteten, aber keine zufriedenstellenden Resultate lieferten. Den fertigen Produkte haftete schlimme Fehler an, die ihn gegenüber Parakautschuk geringer wertig machten. Der einzige Grund, warum Plantagenkautschuk zeitweilig die Preise von Wildkautschuk erreichte, war die Tatsache, daß der Plantagenheveakautschuk in reinem Zustande auf den Markt kommt, während der Parakautschuk 10—20 % Waschverlust besitzt. Durch den Entdeckung, daß Kohlensäure der eigentliche Koagulationsmittel des brasilianischen Räucherungsprozesses ist, wird es möglich sein, einen Plantagenkautschuk zu erzielen, der in Qualität, Reinheit und Kraft höherwertiger ist als der Parakautschuk. Der nach der neuen Methode erhaltene „Hevea-Para"-Kautschuk besitzt hervorragenden Nerv, ist vorzüglich elastisch, sehr rein und hell gefärbt. In der Haltbarkeit ist er dem Parakautschuk vollkommen gleich. Hervorzuheben ist noch, daß die Kohlensäure ein billiges und vollkommen unschädliches Koagulationsmittel darstellt, so daß ein Ueberschuß derselben für den Kautschuk keine üblen Folgen hat, wie dies bei den bisher gebrauchten Mitteln der Fall war.

Digitized by Google

O. T. Bottomley, Die Viskosität von Hevea Latex bei wechselnden Verdünnung (The India Rubber Industry S. 243—247).

Man unterscheidet in neuerer Zeit Suspensionen fester Partikelchen in einem flüssigen Medium und Emulsion oder Suspensionen flüssiger Teilchen in einem flüssigen Medium. Zur letzteren Gruppe ist der Kautschuk in seinen Lösungsmitteln zu rechnen. Die Suspensionen, zu denen die kolloidalen Lösungen ausgesprochener Stoffe gehören, zeigen ein Anwachsen der Viskosität proportional oder nahezu proportional der Zunahme der Konzentration der suspendierten Stoffen erfolgend bei Emulsionen das Anwachsen der Viskosität viel schneller erfolgt als die Zunahme der Konzentration. Die Verfasserin unternahm Viskositätsmessungen an verschieden verdünntem Hevellatex, das mit Ammoniak konserviert war. Eine zweite Serie von Versuchen wurde mit Latex der gleichen Art ausgeführt, der aber dialysiert war. Das gebrauchte Viskosimeter war nach den Vorschlägen von Ostwald konstruiert. Die Messungen wurden bei 30° vorgenommen. Für jede Versuchsreihe wurde eine Latexprobe verwendet, die fortschreitend verdünnt wurde. Die Versuche ergaben, daß sich der Hevelatex wie eine Emulsion verhält, und daß sich demnach die Kautschukteilchen in Form in Mizellen zum Zustande befinden. Die Versuche mit dialysiertem Latex führten zu gleichen Ergebnissen, so daß die kristalloiden Bestandteile des Latex keinen Einfluß haben können.

W. Esch, Einige Bemerkungen über die Konservierung von Kautschuk und die Zubereitung von Plantagenkautschuk (The India Rubber Industry S. 248—259).

Trotz seiner endlosen botanischen Ursprungs stellt das Parakautschuk den Amazonasgebiete bis heute das unerläßlichste Material dar, das die Gummiindustrie deutet. Der Plantagenkautschuk gibt zwar eine Garantie bestimmten botanischen Ursprungs, gelangt jedoch oftmals in sehr mangelhafter Form in die Hände des Verbrauchers. Die vorzüglichen Eigenschaften erhält der Parakautschuk durch den Räucherungsprozeß, der auf ihn einen konservierenden Einfluß ausübt. Wesentlich trägt dazu bei, daß die Kautschukteilchen des Harzes Latex durch die Hitze und die Bestandteile der Rauchen in Form dünner Häutchen zerreißt werden, dabei haftet bleiben und in der Feuchtigkeit alle die dazugehörenden Bestandteile der Rauchen wie Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und phenolartigen Substanzen gelöst enthalten. Dadurch bildet jeder Kautschuktilchen mit den ganz harmlosen Koagulationsmittelle in innigster Berührung, die aber späterhin durch das Waschen leicht entfernt werden können. Frisch verschiffter Paradieskautschuk ist nicht so gut als langgelagerter derselben Art. Dieser dann durch die koagulierenden Substanzen, die in der Feuchtigkeit gelöst sind, besser anreifen und ist infolgedessen vollständig polymerisiert. Ferner hin wird der Latex durch den Räucherungsprozeß in gewisser Weise in zwei Teile geteilt. Der höher polymerisierte Teil des Latex wird durch den Rauch schnell koaguliert und haftet an dem nun Räuchern gebrauchte Holzstock in Form einer dünnen Haut, während das Serum und die weniger erwünschten Anteile des Latex abtropfen. Außerdem ziehen sich die geflockten Kautschuktilchen allmählich zusammen, so daß Kautschuk immer haltbarer und härter wird, und hierdurch wird das noch vorhandene Serum ausgepreßt. Zum Schlusse schlägt die Verfasser ein Verfahren vor, das den Räucherungsprozeß nachahmt.

Ph. Schidrowitz und A. H. Goldsborough, Die Viskosität von Kautschuk und seinen Lösungen (The India Rubber Industry S. 260—264).

Anschließend an eine frühere Arbeit (Journ. of the Society f. Chem. Industry) unternahmen die Verfasser Versuche, um den Einfluß des Erhitzens auf die Viskosität von Kautschuklösungen zu ermitteln. Die Benzinlösungen verschiedener Kautschuksorten wurden zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und sodann bei 25° C. Viskositätsmessungen vorgenommen. Es zeigte sich, daß erwartungsgemäß in Übereinstimmung mit dem Aggregatzustand der vorliegenden Probe sowohl ein Anwachsen wie Abfallen des Viskositätsgrades eintreten kann. Z. B. zeigte eine Lösung einer Kautschukprobe, die von einer 30jährigen Ceylon Hevea stammt, ein Anwachsen der Viskosität von 9,500 auf 13,200, während eine Reihe von Plantagensorten bei der gleichen Behandlung ein wesentliches Sinken des Viskositätsgrades beobachten ließen. Weitere Versuche über den Einfluß der Erhitzung mittels Azeton auf die Viskositätsgrad der Lösungen verschiedener Kautschukproben lieferten gleichfalls erschreckende Ergebnisse. Proben von Pontianak rubber zeigten nach der Entharzung je nach dem Harzgehalt des ursprünglichen Kautschuks ein mehr oder minder starkes Anwachsen der Viskositätsgrades, während bei einem Plantagenherzenkautschuk die Viskosität durch die Entharzung wesentlich verringert wurde. Ferner konnte durch Versuch festgestellt werden, daß auch die angewandte Koagulationsmittel einen erheblichen Einfluß auf die Viskosität der Lösung des erhitzten Kautschuks ausübt. Auf Grund ihrer Versuche die sie innerhalb der letzten drei Jahre ausführten, kommen die Verfasser zu dem Schlusse, daß die Viskositätsmessungen bei Proben gleicher Kautschuksorte Folgerungen auf die Kraft, die allgemeine Beschaffenheit und die Vulkanisationsfähigkeit des Kautschuks zulassen.

C. Beadle und H. P. Stevens, Prüfung von Rohkautschuk (The India Rubber Industry S. 265—284).

Rohkautschukproben, die die Laboratorium in sehr verschiedenem Zustande erreichen, müssen soweit sie nicht rein und trocken sind, zunächst sorgfältig auf den Waschwalze gewaschen und dann unter Ausschluß hellen Lichtes an der Luft getrocknet werden. Reinen und trockenen Rohkautschuk dem Waschprozeß zu unterwerfen hat wenig Wert, da er selbst bei mehrtägigem Einweichen in Wasser sein wenig Feuchtigkeit aufnimmt, und die Probe nach Entfernen der Oberflächenfeuchtigkeit genau so trocken ist als vor dem Waschen. Die Gewichtsdifferenz zwischen ursprünglicher Probe und dem reinen, getrockneten Kautschuk ergibt den sogenannten Waschverlust. Darauf muß erst die chemischen Analyse begonnen werden, die sich auf die Bestimmung der extraktiven chemischen Bestandteile, des Aschengehalt und des Gehalt an Stickstoff (zur Ermittelung der Eiweißmenge) erstreckt. Die unerläßlichen Prüfungsmethoden, besonders bei hochklassigen Kautschuksorten, sind aber physikalischer Natur, die an vulkanisierten Proben unter konstanten Bedingungen ausgeführt werden und zu einem Vergleich der erhaltenen Resultate gestatten. Die Verfasser prüften eine Reihe von Hevaakautschuken im rohen und vulkanisierten Zustande. Die Untersuchungen erstreckten sich in folgenden Richtungen:

I. Hysteresisprüfungen
1. Ausdehnung für 5 Hysteresisanstellen
2. Zurückgehen der Dehnung
3. Bleibende Dehnung
} bei konstanter Belastung

II. Messungen der Verlängerung, die die Probe durch wiederholte Streckung bis zum vierfachen ihrer empfänglichen Länge erleidet

III. Prüfungen der Dehnungskraft und der Grenze der Ausdehnung

IV. Schlag-Zugversuche

V. Prüfung der Adhäsionskraft.

VI. Viskositätsmessungen.

Die Verfasser landen, daß Hysteresisprüfungen ein besseres Bild der Qualität des Rohkautschuks geben als andere Verfahren. Die Versuche wurden mit der von Prof. Schwartz entworfenen Maschine (Institution of Electrical Engineers 1910 S. 693) ausgeführt. Die Messungen der Dehnungskraft etc. wurden auf der von den Verfassern entworfenen Maschine vorgenommen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1908 S. 1111). Die Prüfung der Adhäsionskraft wurde in der Weise ausgeführt, daß zwei Streifen eines kräftigen, glatten Papiers von 2,5 cm Breite mit einer Lösung von Kautschuk in Benzin bestrichen wurden. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels werden die gummierten Papierflächen aufeinandergelegt und mittels einer Walze fest aufeinandergepreßt. In einem Dehnungsmesser wurde sodann die Adhäsionskraft direkt geprüft, daß die beiden Streifen voneinander getrennt wurden. Die Verfasser lügen den allgemeinen Betrachtungen ihre Resultate an, die sie mit diesen Prüfungsmethoden erzielten.

T. Frook, Kautschukuntersuchung (The India Rubber Industry S. 301—305).

Verfasser durchstudiert die Arbeiten, die in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Kautschukprüfung veröffentlicht worden sind.

F. W. Hinrichsen, Die Theorie der Vulkanisation. (The India Rubber Industry S. 306—310.)

Bisher sind zwei Theorien zur Erklärung des Vulkanisationsphänomens vorgeschlagen worden: eine chemische und eine physikalische. Die ältere chemische Theorie von Weber nimmt die Entstehung einer Reihe definierter Kautschukverbindungen an. Die neuere, die besonders von Wo. Ostwald verteidigt wird, nimmt andrerseits an, daß die Aufnahme des Schwefels oder des Schwefelchlorids durch den Kautschuk ausschließlich eine Oberflächenwirkung oder Adsorption ist. Hinrichsen und Kindscher zeigten, daß nach einiger Zeit ein Niederschlag entsteht, wenn man einen Überschuß einer Lösung von Schwefelchlorür zu einer Kautschuklösung gibt. Dieser Niederschlag stellt nach Wahrscheinlichkeit auch eine Verbindung von der Formel $(C_5H_8)_2S_2Cl_2$ dar. Andererseits folgt aber aus dieser Arbeit sowie aus der von Hinrichsen und Meissenberg, daß auch Adsorption bei der Vulkanisation eine Rolle spielt. Byrom hingegen hat, daß Kautschuk, der in eine Schwefelchlorürlösung getaucht wurde, das Chlorschwefel gemäß der typischen Adsorptionskurve aufnimmt. Eine essentielle Verschiedenheit steht bei den erwähnten Arbeiten die Versuchsdauer dar. Während Byrom Versuche in etwa bis zwei Stunden beendet waren, erstreckten sich die von Hinrichsen und Kindscher über einige Wochen. Wo Ostwald machte darauf aufmerksam, daß auch die angewendeten Konzentrationen verschieden waren und daß die scheinbare Verschiedenheit der Versuchsergebnisse darauf zurückzuführen sei. Während Byrom die verdünnte Schwefelchlorürlösungen verwendet, im Gebiete des ersteigenden Teiles der Adsorptionskurve arbeite, faßen die mit starkem Schwefelchlorürlösungen ausgeführten Versuche von Hinrichsen und Kindscher in den horizontalen Teil der Kurve. F. W. Hinrichsen glaubt dagegen daß die abweichenden Versuchsbedingungen dies und für die Verschiedenheit der Resultate sind. Taucht man einen Kautschuk in eine Schwefelchlorürlösung, so ist es ganz selbstverständlich, daß zuerst Oberflächenadsorption eintreten wird. Andererseits ist aber der Niederschlag, das beim Vermischen von Kautschuk- und Schwefelchlorürlösungen erhalten wird, so vollkommen vom ursprünglichen Kautschuk verschieden, daß unter den genannten Bedingungen sicherlich eine chemische Veränderung stattfindet. Wäre die Vulkanisation eine einfache Adsorptionserscheinung, so müßte bei unter geeigneten Bedingungen der Vorgang leicht rückgängig machen lassen. Der freie Schwefel vulkanisierten Kautschukproben läßt sich mit mäßigen Azeton extrahieren, während der gebundene Schwefel so fest mit dem Kautschuk verbunden ist, daß ein großen Teil der Chemiker eine Derivatisation für unmöglich hält. Jeder

Digitized by Google

chemische Vorgang ist aber reversibel, und wir dürfen erwarten, daß eine Zersetzung des vulkanisierten Kautschuks möglich sein wird, sobald nur ein geeigneter Katalysator gefunden ist. Nach allem kann man sich den Vulkanisationsvorgang so vorstellen, daß zunächst einfache Oberflächenadsorption eintritt, und später beim Verreiben der Kautschuks mit dem absorbierten Schwefel resp. Schwefelchlorür stattfindet. Die Schnelligkeit des chemischen Vorganges hängt von den Versuchsbedingungen (Konzentration, Druck und Temperatur) ab. Ist diese Annahme richtig, so mußte die chemische Bindung des Schwefels mit größter oder geringerer Geschwindigkeit bei jeder bestimmten Temperatur stattfinden. Eine Stütze dafür ist die Nachvulkanisation d. h. die Vernetzung des gebundenen Schwefels beim Lagern von Kautschuk, wie er der Verfasser an Hand von Versuchen feststellen konnte.

J. Jagau: Die Verwendung verschiedener Rohkautschuke für fabrikatorische Zwecke. (The Rubber Industry S. 311—316.)

Der Verfasser illustriert auf Grund einer Erfahrungen den Wert der verschiedenen Kautschuksorten für die Zwecke der Fabrikation.

F. Frank: Die Jacke aus Gutsmund von Plantagenkautschuk und die Bedingungen, die bei der Behandlung des Rohkautschuks von Wichtigkeit für seine Verhütung und Verwendung sind, mit besonderer Berücksichtigung von Kickxia (Funtumia) und Manihot Kautschuk. (The Rubber Industry S. 317—329.)

C. Chéneveau und F. Heim: Die Dehnbarkeit von vulkanisiertem Kautschuk. (The Rubber Industry S. 327—335.)

Gesetze der Dehnbarkeit. — Bestimmung der unterscheidenden spezifischen Eigenschaften der verschiedenen Kautschuksorten durch Versuche über ihre Dehnbarkeit. Die Verfasser stellten eine Formel auf, die die Verlängerung eines vulkanisierten Kautschukpends unter der Wirkung einer Last angibt. Sie konnten durch Versuche auch zeigen, daß diese Gleichung den allgemeinen mathematischen Ausdruck der Dehnungskurve darstellt. Auf dieser Beziehung gelten die Verfasser Definitionen für die im Kautschukhandel gebräuchlichen Ausdrücke wie Nerv, Kraft, Elastizität usw. ab, so daß es demnach möglich ist, die Eigenschaften eines Kautschuks rechtzeitig festzustellen.

H. E. Potts: Die Oxydation des Schwefels mit Salpetersäure. (The Rubber Industry S. 336—343.)

Es zum Abschluß der Verfassers feststellen unter welchen Bedingungen Verlust bei der Oxydation von Schwefel mittels Salpetersäure auftreten, da diese Bestimmungsform in der Kautschukanalyse eine große Rolle spielt. Zunächst widmete er sich der gravimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure. Ist eine große Genauigkeit hierbei erforderlich, so empfiehlt er sich einen aliquoten Teil der erhaltenen Schwefelsäurelösung zu titrieren und ziehen dann den ungefähren Gehalt bestimmt hat, einen Überschuß von ca. 3 ccm einer 10%ig. Bariumchloridlösung zuzufügen. Die Bariumchloridlösung ist auf das Vierfache mit Wasser zu verdünnen, und die Fällung erfolgt in der Hitze. Nitrate müssen vollständig entfernt sein. In den meisten Fällen ist aber derartige Genauigkeit nicht erforderlich. Ferner unternahm der Verfasser Versuche um die Einfluß verschiedener Beträge von Chloriden auf die Sulfatfällung zu ermitteln. Er fand, daß die Fehler für viele Fälle nicht in Betracht kommen. Wie schon Kupplis Untersuchungen hat, hängt die Genauigkeit der Schwefelsäurebestimmung davon ab, in welchem Grade der vorhandenen Fehler kompensiert werden. Bei der Kautschukanalyse kommen nur Nitrate sehr häufig vor und man dürfte durch diese die Fehler weniger die Chloride nur gesuchte kompensieren. Ein Verhältnis von 1 KCl : 1 KNO gibt gute Resultate bei wechselnden Niederschlagsmengen. Folgende Bedingungen haben sich als die günstigsten erwiesen. 1 ccm HCl, Volumen 50 ccm, 4 g KCl + 2 g KNO_3. Die Fällung erfolgt mit 10 ccm 10%ig. $BaCl_2$. Über Nacht stehen lassen. Niederschlagsmenge ca. 0,7 g. Auch die volumetrische Sulfatbestimmung durch direkte Titration mit Bariumchlorid konnte der Verfasser für viel Fälle als befriedigend bezeichnen. Durch weitere Versuche wurde festgestellt, daß Schwefelsäure beim Eindampfen mit Salpetersäure auf dem Wasserbade nur sehr wenig flüchtig ist. Zum Schlusse untersuchte H. E. Potts die Oxydation von reinem Schwefel mit Salpetersäure unter umgehenden Betrachtung. Mit Verwendung von rauchender Salpetersäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad treten große Verluste auf. Diese Verluste können vermieden werden, wenn man den Schwefel im geschlossenen Gefäß auf 100° erwärmt, die zu verschwinden ist. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbad in Gegenwart von Salzen eingedampft.

Schlag Zugversuche mit Kautschuk und ein Vergleich mit Dehnungs- und Hysteresisapparaten. (The Rubber Industry S. 344—350.)

Marchand: „Sind unsere Kautschukplantagen lebensfähig?" (Vortrag deutsche Landwirtschaftsgesellschaft.)

Redner weist nachdrücklich auf die Bedeutung der Kautschuk-Plantagenbau für die meisten unseren Kolonien, insbesondere für Ostafrika, die in dem von 73 000 Hektar umfassenden Lande bisher weniger als 20 000 Hektar mit etwa 23 Millionen Kautschukbäumen bestanden sind. Die Frage der Lebensfähigkeit der Plantagen glaubt er für die meisten Kolonien, wenn auch mit einer gewissen Einschränkung bejahen zu sollen. Es geht dann auf Grund persönlicher in Ostafrika gemachter Erfahrungen auf die dortigen Verhältnisse ein mit großer Schärfe demonstriert er die nicht ruhen verständnislosen Anlage der dortigen Pflanzungen auf ungeeignetem und unbearbeitetem Boden. Er rügt die begangenen Unterlassungssünden, das Fehlen von Düngungsversuchen etc. auch warnt er davor, die unvorgebildeten Leute mit unbegründeten Hoffnungen hinausgehen. „Nur gründliche Erfahrung erneut und entbehrungsvolle Arbeit kann den Pflanzer" meint er „drüben vorwärts bringen und ihn in den Stand setzen, zweckbringende Arbeit für sich und das Vaterland zu leisten." Redner schildert in seinen weiteren Ausführungen dann die Fehler der bisherigen deutschen Plantagenbau geübten Arbeitsweise, er tadelt die mangelnde Saatgutwahl, die zu enge Pflanzweite und die unrichtige Pflanzzeit der Blumen; er spricht dann über die Bedeutung der geeigneten Zapfweise und die richtigen Koagulationsmittel für den Kautschuk. Ganz besonders nachdrücklich wendet sich die Art der Trocknung des Kautschuks und die Nachbehandlung, insbesondere das Waschen desselben in der Kolonie, das in jedem Falle dem Kautschuk schädlich. Sie scheint ihm besonders bedenklich, da der Kautschuk äußerlich ein guten Aussehen behält und dann jetzt relativ hoch bewertet wird, die Fehler zeigen sich erst nach einiger Zeit an der fertigen Ware und müssen zu einer Diskreditierung des Produkts führen. Im weiteren Verlauf seiner Ausführungen erklärt Redner es für eine zwingende Notwendigkeit, billigere und bessere Produkte einheitlicher Qualität zu schaffen, da sonst die Kautschukplantagen Deutsch-Ostafrikas zweifellos scheitern müßte. Er weist auf die große Bedeutung hin, die die Fehlschläge auf diesem Gebiete für die Entwicklung unserer ganzen Kolonialwirtschaft haben muß. Die Verbilligung des Produkts muß eine wesentliche sein, da innerhalb vier Jahren die Weltproduktion der Kautschuks auch etwa verdoppelt wird, was naturgemäß einen erheblichen Preisrückgang bedeutet. Der Weltverbrauch mit dieser Produktionssteigerung nicht folgen können, derselbe mit allen Erwartungen entgegen. Im letzten Jahr von 74000 auf 74000 tons zurückgegangen. Redner tritt mit größtem Nachdruck für Schaffung einer Standardqualität ein, die allein eine richtige Bewertung für den ostafrikanischen Kautschuk schaffen kann, der heute wegen seiner verschiedenen Aufbereitung nicht unter seinem Werte bezahlt wird. Die Bildung einer deutschen Interessengemeinschaft und das Aufbringen von Mitteln zur schleunigen Lösung einer ganzen Reihe von Fragen sei erforderlich. Auch die Angelegenheit der Verwertung des bei der Pflanzung sich ergebenden Nebenprodukts sollte einer schnellen Lösung zugeführt werden. Vortragender erwähnt, daß es ihm gelingt und seinen Mitarbeitern gelungen sei, aus Kautschuksamen Öl zu gewinnen, das anscheinend zur Speiseölfabrikation geeignet sei. Er schließt seinen Vortrag, indem er seine Forderungen in einigen Leitsätzen zusammenfaßt, mit folgenden Worten: „Die kritische Lage, in der sich der Kautschuk-Plantagenbau Deutsch-Ostafrikas befindet, erfordert ein schnelles Ergreifen von Maßregeln, die geeignet sind, die Produktion in weitgehendem Maße zu verbilligen und ihre Qualität zu bessern, vor allem aber zwecks Schaffung einer Standardqualität eine Einigung der Pflanzer und Pflanzungsgesellschaften herbeizuführen.

I. Es ist notwendig, daß Pflanzer und Pflanzungsgesellschaften schnellstens zu einer einheitlichen festgefügten Organisation sich zusammenschließen, die die Macht innehat, die als notwendig erkannten Maßregeln in die Wirklichkeit umzusetzen, und deren Leitung die hierfür erforderlichen Mittel zur Verfügung zu stellen sind.

II. Es ist wünschenswert, daß die Kaiserliche Staatsregierung beim Reichstage die Mittel beantragt, geeignete Beamte hinzuzuziehen, welche die Pflanzungsgesellschaften und die Pflanzer über die dem Kautschukplantagenbau drohenden Gefahren aufklärt, soweit darin unterweisen, wie eine Gesundung des bestehenden Pflanzungen durchzuführen ist, wie Neupflanzungen anzulegen sind, soweit mit der Kultur zu beginnen anzuberaten und zu verfahren ist. Auch durch mündliche, mündliche Verbreitung von Flugblättern, Schriften und Abbildungen soll die Aufklärungstätigkeit in umfangreichem Maße unterstützt werden.

III. Es ist wünschenswert, daß die Kaiserliche Staatsregierung beim Reichstage die Mittel beantragt, die erforderlich sind, die schnelle Durchführung der landwirtschaftlichen Untersuchungen, chemisch-technischen und kaufmännischen Fragen zu gestatten, die die Sicherung des Kautschukplantagenbaues Deutsch-Ostafrikas erfordert.

Die vorgetragenen Leitsätze II und III rechtfertigen sich unter dem Gesichtspunkte, daß die Lebensfähigkeit unserer Kautschukplantagen in erster Linie auch die Pflanzer und Pflanzungsgesellschaften betrifft, die dieser auch vorwiegend für die zu treffenden Maßnahmen dringend wären, daß sie in zweiter Linie aber auch eine nationale Frage ist. Für die von der Agrar-Indell die nötigen Mittel der Kraft gefordert werden können, weil sie uns in unserer Industrie und damit auch für eine eventuell ernste Stunde unabhängig macht."

Bücher-Besprechungen.

Laboratoriumsbuch für die anorganische Großindustrie. Von Dr. C. v. Hohenstein. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1911. — Preis Mk 3.60.

Die in der von L. Max Wedigmund herausgegebenen Sammlung von „Laboratoriumsbüchern für die chemischen und verwandten Industrien" erschienene Schrift enthält eine gute Zusammenstellung des in der anorganischen Großindustrie üblichen Analysenmethoden. Die Gliederung des Stoffes entspricht den in den einschlägigen Werken befolgten Einteilungsgrundsätzen. Es werden die Analysenmethoden für Brennstoffe und Kesselspeisewasser besprochen, dann Angaben über die Kontrolle der Fabrikation von Schwefelsäure, Sal-

Digitized by Google

petersäure, Salzsäure und Salzsäure, Chlorkalk, Ammoniak und kaustischer Soda folgen. Das Kapitel über Kunstdüngerindustrie ist von Milos Rosenberg verfaßt. Mit Vorschriften für die Untersuchung der feuerfesten nach alkalibeständigen Materialien sowie verschiedenen Tabellen schließt das Laboratoriumsbuch das bestens empfohlen werden kann. E. Berl.

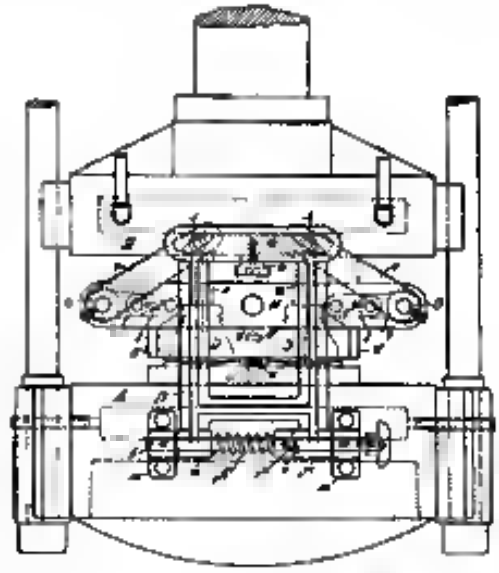
Die Chemie der Zellulose nebst einer einfachen Einführung in die Textil- und Zellstoffindustrien von Professor Dr. Carl G. Schwalbe. — Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin. — Erste Hälfte (1910) Preis Mk. 9.60, zweite Hälfte (1911) Mk. 14.80.

Autor hat sich die Aufgabe gestellt, vor allem das Tatsachen-Material über die Chemie der Zellulose — möglichst unter Hinweis auf die Originalliteratur — zu sammeln und übersichtlich zu gruppieren und so ein deutsches Lehrbuch der Zellulose-Chemie zu schaffen, das für wissenschaftlich arbeitende Chemiker, für die Angehörigen der Textilindustrie (soweit sich dieselbe mit der Verarbeitung der Pflanzenfaser befaßt), ferner für die in der Zellstoff-, Papier-, Sprengstoff-, Zelluloid- und Kunstseidefabriken Beschäftigten ein Bedürfnis war, in allen diesen, bisher vielfach auch auf empirischer Grundlage arbeitenden Industrien bedeutet das Bestreben wissenschaftlicher Vertiefung auch der chemischen Seite. An den Anfang des Buches ist die Typ die Baumwollzellulose gestellt, deren Schilderung auch über die Hälfte des Inhalts einnimmt; einerseits wird ihr Verhalten gegen chemische Angriffe ausführlich besprochen, andererseits werden ihre Additionsprodukte (Hydratzellulosen, Hydro-, Oxy- und Acidzellulosen, esterartige Verbindungen) abgehandelt, worauf sich der Abschnitt der Zellulose nach Betrachtungen über die Konstitution derselben anschließen, die Vorstellungen über die Zellulose als Kolloid sind in einem weiteren Kapitel zusammengestellt. — Die folgenden drei Abschnitte behandeln die in der Natur vorkommenden Zellulosearten (die zusammengesetzten Zellulosen), zunächst nach ihrem Vorkommen, dann nach ihrer technischen Verarbeitung und endlich auch den von den pflanzlichen Rohmaterialien abgeschiedenen Zellulosen. Hierbei sind stets solcher eben Lignozellulosen und Pektozellulosen. Zu den Lignozellulosen gehören die Jutefaser, die zusammengesetzten Zellulosen der Gräser (Getreidestroh, Bambus, Esparto), die Nadel- und Laubhölzer, die Pflanzenmark und die Samenschalenzellulosen. Pektozellulosen sind die Baumwolle, Kapok, Ramie, Flachs, Hanf, Maulbeerbast. — Ein weiterer, ziemlich kurz gehaltener Abschnitt behandelt die Verzuckerung der pflanzlichen Rohmaterialien abgeschiedenen Zellulosen, der letzte Abschnitt endlich bringt eingehend die analytischen Methoden der Zellulosechemie (qualitative und quantitative Analyse) in deren Ausarbeitung der Verfasser selber in hervorragender Weise mitgewirkt hat. In der sehr fleißigen Arbeit von Prof. Schwalbe ist eine Fülle von Material zusammengetragen und verarbeitet, es ist mit Freude zu begrüßen, daß neben dem bekannten englischen Buche von Cross und Bevan nun ein bis zur Neuzeit fortgeführtes wissenschaftliches deutsches Werk für die Zellulose-Chemie vorliegt. e

Patent-Bericht.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und d.)

D. R. P. Nr. 243286 vom 1. 6. 1910. Maschine zur Herstellung von Kautschukgegenständen Aol der Preßplatte *E* einer hydraulischen Presse sind neben dem mittleren Preßformteil *A* die seitlichen Formteile *B* angeordnet, die verschoben werden können, so daß sie mit dem feststehenden Formteil zur Anlage gelangen. Die Vorder- und Hinterflächen der Teile *A* und *B* sind in der Längsrichtung geschlitzt. In den Nuten sind zwei Führungsstangen *H* beweglich, welche in entsprechende Nuten der seitlichen Formteile *B* eingreifen und diese führen. Unter den Teilen *A* und *B* ist die Sohlenformplatte *D* Dieselbe ist mit Führungszapfen *d* versehen, welche von Schraubenfedern *a* umgeben sind, die die Platte gewöhnlich von den Preßformteilen *A* und *B* abhalten. Zwischen diesen und der Sohlenplatte *D* sitzen die Kernstücke *C*, welche durch Ansätze *c* in der richtigen Stellung innerhalb der Preßformteile gehalten werden. An den Enden der Führungsstangen *H* sind zwei Stangen *O* drehbar gelagert, welche an den anderen Enden Arme *o* tragen. An den inneren Enden dieser sind in der Längsrichtung der Arme *o* verstellbare Kurbelzapfen mit Rollen *e*. Zwischen den Enden der Führungsstangen *H* sind an den Stangen *O* vier Hebel *e* beweglich. An den Rollen *e* sind an den Formteile *B* sind vier Glieder *f* angelenkt, welche mit den Enden der Hebel *e* durch Zapfen *h* gelenkig verbunden sind. Die Hebel *e* und die Glieder *f* bilden Kniehebel, welche durch die Umdrehung der Stangen *O* gehoben oder gestreckt werden. Wenn die Arme *o* angehoben werden, so werden die seitlichen Formteile *B* außer Berührung mit dem feststehenden Formteil *A* gezogen. Werden die Arme *o* niedergeführt, so werden die seitlichen Formteile gegen den mittleren Teil *A* angedrückt, die Formen also geschlossen. Die Vorrichtung zur Bewegung der Kurbelarme *o* besteht aus einem Rahmen *U*, welcher an der oberen Preßplatte befestigt und versehen mit einer horizontalen Nut *n* versehen ist, in welcher die Rollen *e* laufen. Der Rahmen *U* ist zweckmäßigerweise an der Kopfplatte *V* so aufgehängt, daß er von der Stirnseite der Platte *E* nach auswärts geschwungen und die Form von der Presse weggenommen werden kann. Bei dieser Stellung des Rahmens *U* werden die Formen mit den roh vorgearbeiteten Kautschukgegenständen z. B. Gummischuhen gefüllt, und dann wird der Rahmen *U* nach oben in die in der Abbildung gezeigte Stellung gedreht. Wenn nunmehr die Presse angelassen wird, so bewegt sich die Platte *E* mit der Preßform nach oben. Hierbei werden die Arme *o* infolge des Eingriffs der Rollen *e* mit der Nut *n* nach unten gedreht



die sich die Rollen *e* voneinander entfernen. Dadurch werden die seitlichen Formteile *B* nach innen bewegt, gleichzeitig kommt die Kopfplatte *D* mit der oberen Preßplatte *V* in Berührung, wodurch sie auf die Oberseite der Hauptformteile niedergedrückt wird. Dadurch werden die Kerne *C* herausgestoßen und die Zwischenräume zur Ausbildung der Schuhsohlen zwischen Kern und Paßformen gebildet. Nachdem der Schuhe richtig vulkanisiert sind, wird die Preßform abgekühlt. Sie kann nunmehr durch lose Bewegungsumkehr der Platte *E* geöffnet werden. Diese Einrichtung ist ohne wesentliche Abänderungen an jeder beliebigen Vulkanisierpresse anzubringen. K.

D. R. P. Nr. 243218 vom 24. 4. 1911. Conrad Beyer in Köln-Bayenthal. Verfahren zur Herstellung der Elastizität von Gummiwaren. Vorliegende Erfindung bezweckt, den Gummi geschmeidig zu erhalten und widerstandsfähiger zu machen, dem es ist gefunden worden, daß Terpineol auf den Gummi gebracht, diesen vor dem Hart- und Brüchigwerden bewahrt, indem er ihn fest und elastisch erhält. Die besten Resultate werden erzielt, wenn man eine Emulsion von Terpineol mit Wasser darstellt und damit den Gummi einreibt; am brauchbarsten ist eine Emulsion, die 4 bis 5 Prozent Terpineol enthält. Da die Emulsion beim Stehen sich entmischt, so mache man bindende Zusätze, wie Tragant, Gummi arabicum, wasserlöslichen Öl u. dgl. Natürlich können auch Mischungen von Terpineol mit anderen die Elastizität des Gummis erhöhenden Stoffen vorgenommen werden. K.

Geschmeidiges Papier Nr. 51094. Felix Meyer in London. Verfahren zur Herstellung eines geschmeidigen formbaren Mittels. Eine Mischung von Äthylzellulose mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln wird in Lösung gebracht und sodann durch Zusatz einer mit dem Lösungsmittel mischbaren Fällungsflüssigkeit wieder ausgeschieden. Eventuell bringt man die Fällungs- mit den Lösungsmitteln gleichzeitig zur Anwendung. Zwecks Herstellung von geformten Gegenständen, Überzügen oder sonstigen Erzeugnissen wird die gefällte, teigartige Masse gegebenenfalls nach Zusatz von Farb- und Füllstoffen beliebiger Herkunft, in Formen gepreßt oder auf eine Unterlage aufgewalzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 51910. Dr. Waldemar Moritz in Horgen, S. Moritz in Basel (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von unentflammbaren plastischen Massen. Zellulosenester die verschiedenartige Säurerest-Kale enthalten, werden mit Phenolestern vermischt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52115. Dr. Adolf Kuhn in Berlin (Deutschland). Verfahren zur Herstellung von zellulosehaltigen Massen. In Aceton oder Essigäther oder einem Gemisch von Essigäther und wenig Alkohol lösliche Acetylzellulose wird mit Gemischen von Flüssigkeiten, die in Mischung miteinander Lösungsmittel, einzeln aber keine Lösungsmittel für die angewendete Acetylzellulose sind, als Kampferersatzmittel behandelt. K.

Berichtigung. In Nr. 1 dieser Zeitschrift, Jahrgang 4 (1912) ist auf Seite 20, rechte Spalte Zeile 9 von oben statt Geschäftsdirektor zu lesen Direktor und Vereinsmitglied. — Die Leiter der Veranlagten Gleichstromfirmen, welche den Begleitsymptomen-Verfahren für Herstellung von Kunstseide zu so hoher Ausbildung und Blüte geholfen haben, sind die drei Herren Prof. Dr. E. Hermann, Kommerzienrat D. M. Fuchsey und Ingenieur J. Urban.

Patentlisten

Deutschland

Anmeldungen

1d	S. 44418.	Verfahren der Verwertung kleinstückiger holziger Fabrikationsabfälle (Gedrechsel, Erbsenschalen, Sägespänen usw.) durch Erzeugung einer Holzkohlenmasse und gleichzeitige Ausnutzung der Abgase für Heizzwecke. — Société Anonyme Helicite & Savonnerie de Lurlee, Salon (Bouches-du-Rhône), Frankr. — 24. VII. 09.
12l	S. 43744	Verfahren zur diskontinuierlichen Darstellung von Salpetersäure aus Alkalinitrat und Schwefelsäure. — Scheiderle-Fedrich Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen. — 2. V. 11.
12l	Z. 7420.	Verfahren zur Denitrierung von Abfallsäuren beliebiger Herkunft. — Dr. Victor Zeleke, Charlottenburg. — 14. VII. 11.
12n	E. 14967	Verfahren zur Erzeugung reiner Kieselsäure aus eisenhaltigen, halt- oder sauerstoffhaltigen Gasen und Alkalien oder alkalisch wirkenden Mitteln. — Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin. — 1. V. 11.
12o	Sch. 36146	Verfahren zur Darstellung von alkoholischen Acetaten der Zellulose. — Dr. Carl L. Schwalbe, Darmstadt. — 24. VII. 10.
12o	H. 54423.	Herstellung von Isoprren. — Arthur Kelgmann in London. — 4. VI. 11.
22g	G. 39012.	Darstellung unlöslicher lederähnlicher Massen aus Harzen oder harzartigen Produkten für die Aeghaftindustrie. — J. Gäggler und Dr. O. Geiger in Oberstrikhain. — 4. IX. 11.
22h	B. 64424	Harzprodukte für Oelfarben. — Bayerische Aktien-Gesellschaft für chemische und landwirtschaftlich chemische Produkte, Hanfeld, O.-Bay. — 10. IX. 11.
22h	W. 37359	Verfahren zur Erzeugung schnell trocknender Massen, welche sich zur Herstellung schützender und isolierender Ueberzüge und Imprägnierungen eignen. — Kaspar Windlin, Zürich. — 27. VIII. 11.
28b	T. 14404	Aufarbeitung des bei der Petroleumraffination entstehenden Steinkohlenteers. — Dr. Schmalenbach Petroleum Maschinenfabrik in Haag. — 1. X. 10.
28b	A. 20902.	Maschine zum Ausstanzen von Leder- oder ähnlichen Stoffstücken von beliebiger Form, bei der die ausgestanzten Leder- oder Stoffstücke von einem hohl ausgebildeten Stanzmesser und einer ebenfalls angeschlossenen Hülse aufgenommen werden. — Jakob Adel Bechbaud d. St. Ingbert. — 15. VII. 11.
29b	C. 28832.	Verfahren zur Herstellung von Kunstseide und anderen Gebilden. Zus. z. Anm. C. 19864. — Chemische Fabrik vorm. Kayser & Co., Radebeul b. Dresden. — 24. III. 11.
29b	F. 26438.	Verfahren zum Färben von Holzstämmen mittels Durchpressung von Flüssigkeit von der Hirnfläche des Stammes her. — Josef Pfleiderer, Kassa, Ung. — 3. III. 11.
35b	R. 31705.	Verfahren zum Konservieren und Schwerentflammbarmachen von Holz. — Gredendelemprdgulegerung G. m. b. H., Berlin. — 29. VII. 11.
39b	C. 29297	Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten. Zus. z. Anm. C. 19353. — Chemische Fabrik Flörsheim a. M. — 4. VIII. 10.

Erteilungen

1de	244607	Verfahren zur Herstellung von Kaliglimmerzeugnissen. — Aktien-Gesellschaft für Asbestindustrie, Troptow b. Berlin. — 20. X. 08.
12e	241786.	Verfahren zur Darstellung eines Extrakts aus Mostauwachs. — Ernst Sedlitzmann's Bayerl-Gerstenfabrik G. m. b. H., Hamburg. — 4. X. 11.
20e	244766.	Härtung und Wasserdichtmachen lederner Hautmöbel. — Carl Hartmann in Berlin. — 7. IX. 10.
29e	244378.	Spinnmaschine für künstliche Fäden, bei der die Fäden nach Durchlaufen des Fällbades in Kreuzwicklung auf einen Haspel aufläufen. — Dr. Emil Blumenau, Langerfeld, Westf. — 19. XI. 10.
29b	241314	Verfahren zur Gewinnung von Kunstseide, Fäden oder dgl. Produkten mittels einer ammoniakalischen Kupferoxyd-Zelluloselösung. — Godefroid Dieteler, Verviers, Belg. — 28. I. 11. Priorität wie der Anmeldung in Belgien vom 21. IV. 10 anerkannt.
30b	244659.	Verfahren zum Imprägnieren von Langholz. — Samuel Helfreedinger, Budapest u. Emil Berdrevich, Püspökladány, Ungarn. — 14. X. 10.
39a	241724	Maschine zum Zerkleinern von vulkanisiertem Gummi, bei der das gemahlene Gut durch Luftstrom geschieht wird. — W. Müller, Elberfeld. — 21. IX. 10.
39b	244714	Verfahren zur Reinigung von Kautschuk. — Henry Pierre Charles Georges Dudouyet, Paris. — 1. VI. 11.
44b	244410.	Verfahren zur Herstellung von Gesteinfermenten aus dem Milchsaft von Gummipflanzen. — William Marshall Gellender, Beauregard, Guernsey. — 10. III. 11.

Gebrauchsmuster

4b.	495185.	Platte aus gewöhnlichem oder Korklinoleum, deren obere unbelaufende Kante gebrochen ist. — Delmenhorster Linoleum-Fabrik, Delmenhorst. — 9. I. 12.
9.	494609	Allseitig verstellbares Material-Abteil Mechanismus an automatischen Bohr- und Stoßmaschinen. — Siemens-Schuckert Werke, Berlin, Otto Schuckert & Co., Schuckert. — 12. XII. 11.
4d1	496169	Laufgewicht (Pauschellulose) aus Nitrocellulose mit Textilfasern. — Wilhelm Hartmann in Berlin. — 29. XII. 11.
4da.	494414	Unterstatz aus Gummiteilen. — Aktien-Ges. Metzeler & Co. in München. — 10. I. 12.

Oesterreich.

Aufgebote

22b.	A. 4070/11	A. Petrovic in Jermier (Böhmen). — Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungsmitteln mit plastischer Verfestigung, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu dekorierende Holzfläche mit Benzin reinigt, nach dem Trocknen innerhalb der Konturen des darzustellenden Bildes eine plastische Masse aufträgt, welche aus Glasemail, Damarlack und Terpentinöl besteht, sodann dieselbe bedruckt, erst dann lackiert. — 4. IV. 11.
22d.	A. 3509/11	Professor Ben Sudzyl in Budapest. — Unentflammbares und nicht angreifendes Lackmaterial für einzelnstehende Oelfarben und Lackfarbenfarbe bestehend aus einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorälthylen und Pentachloräthan oder mindestens zweier dieser Stoffe, dem Paraffin zugeführt ist und zwar in einer Menge, daß sich auf der Oberfläche der Lösung nach dem Auftragen derselben auf eine mit Oelfarbe oder Lack bestrichene Fläche eine die Verflüchtigung hindernde, dünne Paraffinschicht bildet. — 22. IV. 11.
23d.		Loch Eed in Oberstdorfchen und Hans Klaus in Schönau. — Herstellung eines geschmeidigen Filzes aus mindestwertiger Holzwolle, insbesondere Kiefern- und Tannenholz, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage zweimal mit derselben Grundfarbe aus Lithopone und Ocker überzogen wird, wobei der Farbkörper bei dem ersten Anstrich mit einer schwachen Schellacklösung in Spiritus, bei dem nach dem Trocknen und Abschleifen desselben erfolgten zweiten Anstrich in einem der ersten Grund nicht mehr angreifenden Mittel (z. B. in einer Lösung von Harzen in Leinölfirnis und Terpentinöl) angerieben wird. — 4. III. 11.
22e.	A. 3703/11	Hermann Bodlmayer in Berlin. — Verfahren zum Perlgrundieren von Leim, dadurch daß derselbe durch einen und denselben im Kreislauf sich bewegenden Luftstrom, der abwechselnd Leimentfeuchtungs- und Luftregenerierungsstellen bestreicht, aus dem geistigen in den festen Zustand übergeführt wird. — 26. IV. 11 (d. 1. 11).
29a.	A. 738/11	F. J. Sedlegeier in Regensburg. — Maschine zum Mustern und Weben von Leder mit einer auf einem beweglichen Drucke lederiger und abwickelnden, vom einem Wagen getragenen Prägeplatte, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lederprägeplatte über den wirksamen Teil des Prägewalzes und über am Walzenwagen geführte Rollen geführt und mit ihren beiden Enden am Maschinengestell nachstellbar befestigt ist. — 28. I. 11 (2. I. 10).
29b.	A. 4662/11	Gleichrichter und Reformier Josef Jonald A.-G. in Wien. — Glasgefäß zum Aufbewahren von Kunstseide, dadurch gekennzeichnet, daß der in bekannter Weise als Hohlzylinder dargestellte Glasgefäß an seinen beiden Enden dicht geschlossen ist. — 28. VII. 11.

Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dipl.-Ing. Dr. Ernst Berl (Darmstadt), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. S. Brunnert (Bernau b. B.), Dr. Rudolf Dittmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Heilbronn-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Ing. Konstantin M. Gerasimovich (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Mirschau), Chefchemiker H. Jentgen (Pavlowski Posad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Posen), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Salda (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.)

und a. andere Sachverständige herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. März 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich [illegible] Heft [illegible] Bezugspreis [illegible] Anzeigen [illegible] Redaktion [illegible] Verlag [illegible] | 2. Jahrgang Nr. 6

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Die Fabrikation des Kunstleders (Pegamoid).

Von Ingenieur Gustav Daniel, Kassel.

Der Patentliteratur nach ist eine ganz beträchtliche Anzahl Verfahren bekannt, um Lederersatzmittel herzustellen; von diesen zahlreichen Verfahren werden jedoch nur sehr wenige in der Praxis ausgeübt, die großer Teil der angemeldeten Patente ist absolut wertlos; ich verweise auf eine Zusammenstellung von Dr. O. Kausch der einschlägigen Patente im Jahrgang 1911 der Kunststoffe, ferner verweise ich auf den Aufsatz von Steinitzer, Kunststoffe 1912 Heft 1, „Streifzüge durch die Industrie plastischer Massen"; eine ganz analoge Kritik wie die dort an den Patenten plastischer Massen geübte ist auch bei den Patenten betreffend Kunstleder angebracht. — Von den in der Praxis ausgeübten Verfahren gibt nur das Verfahren, welches Zelluloid als Hauptmaterial verwendet, Produkte, die echtem Leder in bezug auf Schönheit sehr nahekommen, respektive dasselbe in manscher Hinsicht übertreffen. Von anderen praktisch in großem Maßstabe verwendeten Verfahren ist erwähnenswert das Ledertuch zu erwähnen, das durch Verwendung des viel billigeren Lederabfälle als Hauptmaterial zu weit billigeren Preisen am Markt ist. Richtig erzeugtes Ledertuch besitzt eine ganz hervorragende Haltbarkeit, es läßt sich nähen, ist schmiegsam, ohne zu brechen, und kommt in dieser Hinsicht dem Pegamoid nahe; ist schlecht gearbeitetem Pegamoid sogar überlegen. Hingegen steht es im Aussehen vollständig zurück, es ist wohl matt und glänzend in jeder Farbe und Narbung, einseitig und beidseitig gestrichen zu bringen, doch ist die Narbung vollständig ausdruckslos, verschwommen, und eine Imitation von echtem Leder in tiefer Narbung daher unmöglich. Es ist dies leicht erklärlich, da das Zelluloid einer Form bei hohem Druck und entsprechender Temperatur sich genau anpaßt und beim Erkalten die erhaltene Form genau beibehält, während Linoxyn keine derartige Formgebung ermöglicht. — Ledertuch wird in größtem Maßstabe fabriziert, kann aber unbezweifelt Schönheit des Aussehens mit Pegamoid nicht konkurrieren.

Weiters sind im Handel Ledersatzstoffe aus Kautschuk; dieselben besitzen gleichfalls große Geschmeidigkeit und Haltbarkeit, doch ist auch hier das Aussehen gegenüber der schönen Narbung und dem, den Pegamoid eigentümlichen Glanz minderwertig, während das Hauptmaterial Kautschuk hier wieder ziemlich hoch im Preise steht.

So versteht man denn unter Kunstleder gewöhnlich einen Lederersatz, dessen Deckschicht wesentlich aus Zelluloid zusammengesetzt ist; dieses Produkt kommt unter den verschiedensten Namen z. B. Pegamoid, Durmeloid, Gloid, Grasfol, Plevinin, Grabiol etc. in den Handel. — Es stellt linkssinnig betrachtet in gefärbten Baumwollgewebe verschiedener Dicke vor, rechtssinnig in gewöhnlicher Ausführung ein schönes, meist hochglänzendes, tief vollständig in der ähnlich gefärbtes Produkt zu erkennen ist es für den Laien leicht an dem Geruch, der bei frischer Ware oft den Kampfergeruch des Zelluloids erkennen läßt, während ältere Ware einen leicht ranzigen Geruch von dem bei der Fabrikation verwendeten Rizinusöl herrührend entwickelt, ebenso ist das Zelluloid durch seine leichte Brennbarkeit sowie durch Löslichkeit in Azeton ein mehr genügend charakterisiert.

Nun zur Fabrikation selbst. Dieselbe zerfällt in die Vorbereitung des Gewebes und weiterhin in den Bestreichen der Ware, wobei die Zusammensetzung der Masse, die Kontrolle und Herstellung derselben, das Streichen und Trocknen, sowie Narben der fertigen Ware nebst den verwendeten mechanischen Einrichtungen separat zu besprechen sein werden.

Die verwendeten Gewebe schwanken in der Einstellung ganz außerordentlich entsprechend den verschiedenen Verwendungszwecken; die leichteste Ware ist für leichte Lederersatzen an Galanterie-Artikeln und schwere Waren, die zu Schuh- und Sattler-Arbeiten dienen sollen, müssen ganz verschiedene sein. Um ein Bild zu geben sei bemerkt, daß eine ganz leichte Ware z. B. die Einstellung 19/17 36/42 besitzt, während schwere Waren z. B. die Einstellung 22/26 24/24 besitzen. (Hierbei bedeuten die ersten beiden Ziffern die Fadenzahl in Kette/Schuß, die folgenden die Garnnummern in Kette/Schuß auf 1/2). Erwähnt sei noch, daß insbesondere bei den schweren Geweben die Bindung eine sehr verschiedene ist, verschiedene Bindungen sonst vollständig gleich eingestellter Gewebe geben verschiedene

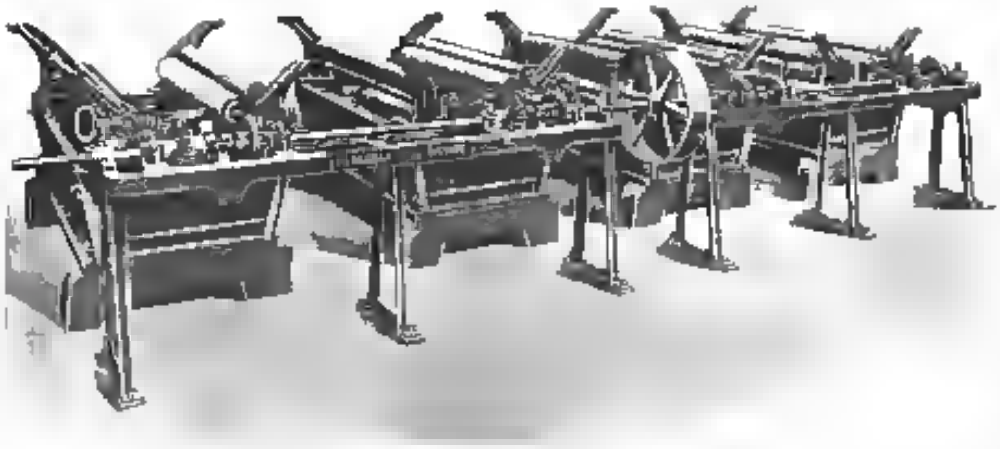


Fig. 1. Jigger von C. G. Haubold jr. Chemnitz (4 Stück zusammengebaut)

Haltbarkeit der aufgetragenen Zellulosedschichte. Es hängt also die Qualität der fertigen Ware sehr wesentlich von der verwendeten Rohware ab und müßte da hier dieses sonst leicht liegende Gebiet hier wenigstens gestreift werden.

Die Rohware muß nun gefärbt werden und zwar möglichst nahe dem Farbton, den das fertige Produkt zeigen soll; ein Durchscheinen der Farbe des Gewebes durch die Auftragschichte tritt zwar nicht ein, doch verlangt das Aussehen der fertigen Ware daß die Rückseite mit der Vorderseite übereinstimmt oder harmoniert. Da das Gewebe durch die Auftragschichte gegen Licht und Feuchtigkeit vollständig geschützt ist, brauchen an die Färbungen keinerlei Echtheitsansprüche gestellt zu werden und können die einfachen zu handhabenden substantiven Farbstoffe Verwendung finden, namentlich bei sehr lebhaften Nüancen mit basischen Farbstoffen überfärbt. Die Färberei wird meist am Jigger vorgenommen, nur die leichten Waren können im Kocher ausgekocht und wenn nötig im Strang ausgebleicht werden (nur für sehr helle oder lebhafte Farben nötig), schwere Waren werden gewöhnlich vollständig am Jigger gefärbt und soll diese Manipulation da für sämtliche Kunstfaserarten noch ausführlicher beschrieben werden.

Figur 1 stellt ein System derartiger Jigger vor, wie denn gewöhnlich mehrere zusammengebaut werden; es hat dieses den Vorteil, daß man in irgend einem Kasten auskochen, bleichen, spülen, färben usw. kann und immer in die Lage ist mit der Ware direkt in den nächsten Kasten hinüberzufahren. Stark geschlichtete Ware wird am Abend durch eine Diastaphorlösung oder eine schwache Säurelösung passiert, ohne Nacht lagern zu lassen, wodurch die Stärke gelöst wird und sich am am nächsten Tage leicht auswaschen läßt, hierauf wird die Ware am Jigger gründlich mit Soda ausgekocht, es läuft hiebei die Ware durch die Flotte von einem Baum zum andern (im Kasten noch in der Zeichnung nicht sichtbar, entspricht einer Leitrolle angebracht) und kann jeder Baum durch eine Klauen- oder Friktionskupplung von der Hauptwelle ausgeschaltet oder durch verschiedene Bremsvorrichtungen gebremst werden um einen gleichmäßigen Lauf der Ware zu erzielen. Auf diesem Maschinen erhält die Ware in jeder Lösung (Flotte genannt) eine entsprechende Anzahl Passagen (meist 8–12). Nach dem Auskochen folgt ein Spülen (meistens Bleichen mit Chlorkalk und nachfolgendem Absäuren mit Salzsäure, wobei nach jeder Manipulation gründlich gewaschen wird) und hierauf das Färben mit substantiven Farbstoffen und den gebräuchlichen Zusätzen an Soda und Salz (Kochsalz oder Glaubersalz) durch Doppelbehälter mit Gewichtsbelastung gegeneinander gepreßt wurden. Vor dem Eintritt der Ware in die Walzen ist meist ein Kupferrohr mit kleinen Öffnungen angebracht, das Wasser über die ganze Breite sprüht und so nochmals zur gründlichen Auswaschung beiträgt. Der Warenlauf führt zunächst über eine Reihe von Spannleisten um ein faltenfreies Arbeiten zu erzielen, dann zwischen den beiden Quetschwalzen durch, hierauf wird die Ware durch eine Abfachvorrichtung entweder in Falten gelegt oder auf Kuhlbäumen aufgerollt.

Von der Padding-Maschine kommt die Ware zur Zylindertrocknungsanlage Fig. 3, die aus einer größeren Zahl stehend d. h. übereinander (wie Figur) oder liegend d. h. nebeneinander angebrachter Kupfer- oder Stahlzylinder bestehen, welche mit Dampf geheizt sind; jede Trommel wird durch Zahnräder angetrieben, die Zylinder schaffen die Ware selbsttätig vor. Die liegenden Maschinen erheben etwas mehr Platz, benötigen jedoch mehr Raum. Ein Nachteil der Zylindertrocknungsmaschinen ist der, daß Waren die schlecht aus gewaschen sind leicht hart werden, was für die Kunstlederfabrikation sehr unvorteilhaft ist, andererseits durch das Färben und Trocknen ein beträchtlicher Breitenursprung entsteht, vermieden wird dieses bei den Spannrahmentrocknungsmaschinen, bei denen die breit gespannte Ware durch heiße Luft getrocknet wird. Die gefärbte Ware wird nun zunächst durch einen Rollkalander (Fig. 4 zeigt einen Roll- und Friktionskalander) genommen, um genügende Glätte der Ware

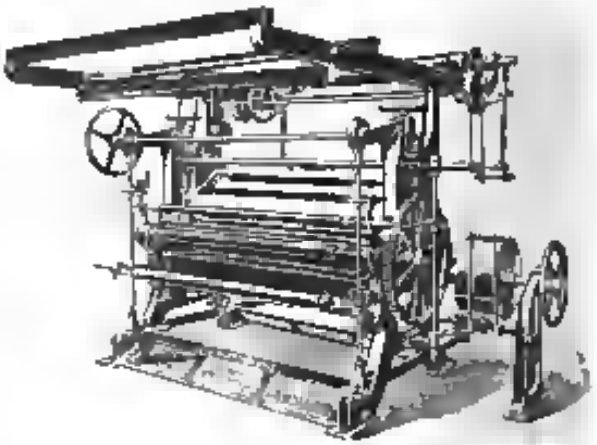


Fig. 2. Appretiermaschine von C. G. Haubold jr.

für das folgende Streichen zu erzielen. Der Rollkalander besteht aus 2 Papierwalzen, zwischen welchen eine heizbare Stahlwalze angeordnet ist; sämtliche Walzen laufen mit gleicher Umfangsgeschwindigkeit, es wird die Ware also nur glatt gepreßt. Beim Aufwickeln ist noch zu beachten, daß die Ware kantenglatt aufgerollt wird, da dies für das folgende Streichen sehr wichtig ist, eventuell muß auf einer Aufbaummaschine umgerollt werden. Nach diesen Manipulationen liegt die Ware auf Holzhülsen kantenglatt aufgewickelt, glatt kalendriert gefärbt vor und ist zum folgenden Streichen vorbereitet.

Bevor ich nun zur Besprechung der Herstellung und des Auftrages der Massen übergehe, ist eine Uebersicht über Zusammensetzung und Rohmaterialien erforderlich, an die sich zwanglos die Besprechung der nötigen Laboratoriumsuntersuchungen anschließt.

Der Massenrückstand, der auf der fertigen Ware als Überzug zurückbleibt, besteht aus Zelluloid, Mineralfarbe und Rizinusöl. Die Funktion der einzelnen Bestandteile ist folgende: Das Zelluloid gibt dem Überzug die nötige Härte und Elastizität und auch die nötige Verbindung mit dem Gewebe, das Rizinusöl gibt die Weichheit und Geschmeidigkeit, die Mineralfarben bedingen die Färbung und dienen auch, da sie meist das billigste Material der Mischung vorstellen, zur Verbilligung der Materialkosten. Eigentümlich ist, daß sämtliche Bestandteile die Qualitäten der anderen beeinträchtigen; so gilt dies insbesondere von Rizinusöl und Mineralfarbe gegenüber Zelluloid, durch zu großen Zusatz von Rizinusöl und Farbe wird die Schichte zu weich, kann durch den Fingernagel geritzt werden, verliert an Haltbarkeit, beim mehrfachen Zusammenfalten brechen die Bugstellen auf etc. Es ist daher genaues Einhalten bestimmter Mischungsverhältnisse nötig, was jedoch durch kaufmännische Rücksichten noch schwierig wird, da das Mittel viel Zelluloid zu nehmen — abgesehen davon, daß die Ware zu hart („bleche") im Griff würde — große Kosten verursacht, denn der Zelluloid hat einen hohen Einstandspreis und benötigt noch beträchtliche Mengen teurer

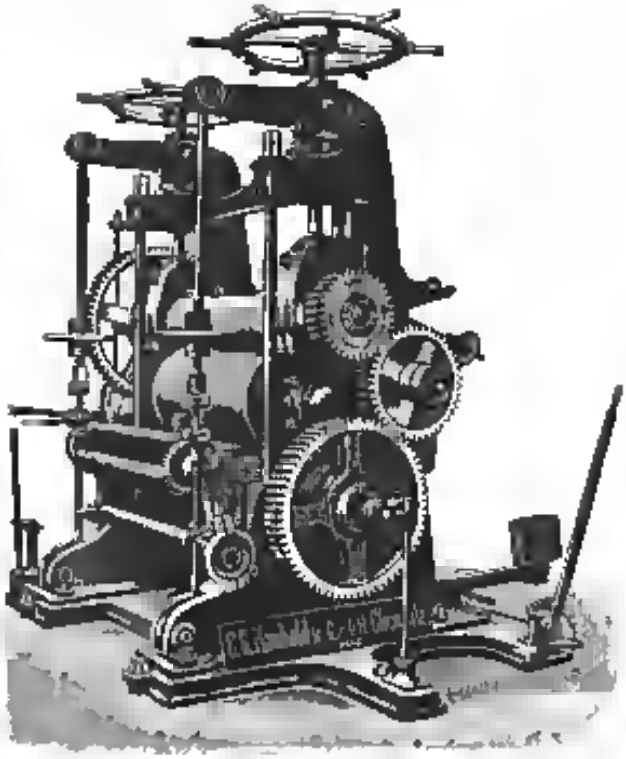


Fig. 4. Roll- und Friktionskalander v. C. G. Haubold jr., Chemnitz.

Lösungsmittel, die nur unter weiteren Aufwendungen bei ganz modernen Anlagen zum Teil rückgewonnen werden können.

Da der Auftrag der Ueberzüge, wie später ausgeführt wird, in mehreren Schichten erfolgt, ist es möglich, die Zusammensetzung derselben verschieden zu gestalten; man unterscheidet hauptsächlich zwischen Farbstreichen, die sämtliche Bestandteile enthalten, und Klarstrichen, die nur Zelluloid — manchmal mit geringen Gelzusätzen — doch immer ohne Mineralfarbe enthalten. Aus der Charakteristik der Bestandteile ergibt sich von selbst, daß diese Klarstriche härter und elastischer sein werden als die Farbstriche; man wird dieselben daher an die mechanischen Einwirkungen am meisten ausgesetzte Oberfläche bringen, evtl. auch zur besseren Verbindung des Auftrags mit dem Gewebe verwenden. — Das ursprüngliche Verfahren verwendete tatsächlich zweierlei Massen, Farb- und Klarmassen (aus später zu besprechenden Gründen in verschiedenen Konzentrationen in Lösung), von denen die Farbmassen dem Gewebe anliegen, während die Klarmassen den Schutz gegen außen bilden.

Das Rohmaterial Zelluloid kann aus Rohzelluloid bestehen. Falls eine eigene Nitreranlage vorhanden ist, wird jedoch die gut getrocknete Nitrozellulose gelöst und hierauf erst der nötige Kamp-

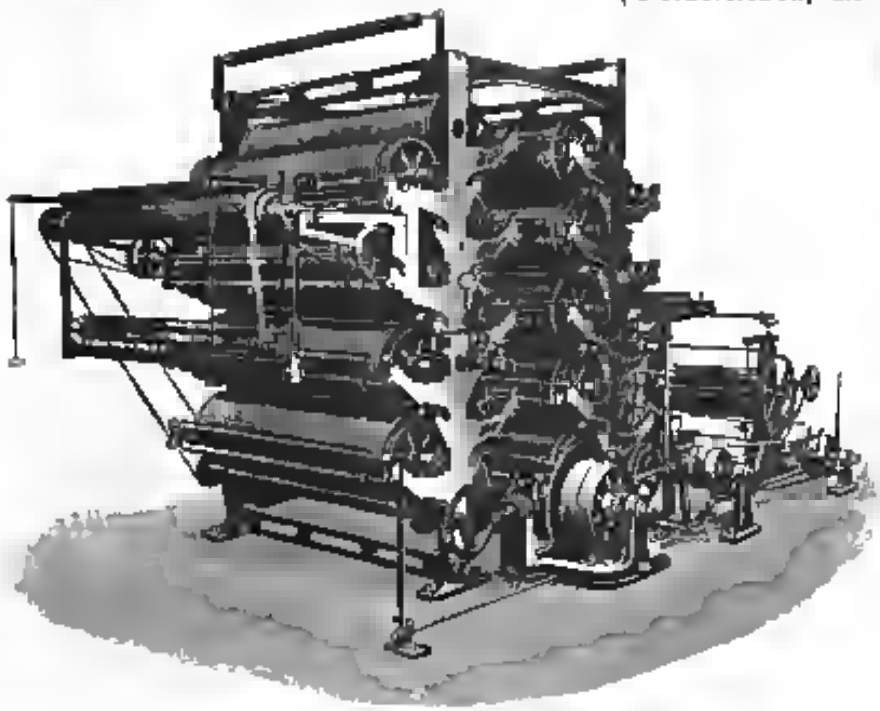


Fig. 3. Zylinderstreichmaschine von C. G. Haubold jr.

In der Ersatzprodukteffabrik desselben angesetzt. Die Nitrieranlage insbesondere die nötigen Trockeneinlagen, deren Beschreibung über den Rahmen dieses Artikels hinausgehen würde, müssen der Explosionsgefahr halber von der übrigen Fabrikation räumlich vollständig separiert sein und wird die trockene Nitrozellulose dem weiterhin beschriebenen Auflösungsraum in verschlossenen zylindrischen Blechgefäßen zugeführt. Da nun die Kunstlederfabrikation jedoch, wie die beschriebene Färbereieinrichtung ebenso wie die folgende Beschreibung der Spezialmaschinen zeigt, nicht so textilchemische Betriebe als an die eigentliche Nitrozellulosefabrikation anschließt, so besitzt ein großer Teil der Betriebe keine eigene Nitrieranlage und ist auf den Kauf des Zelluloids angewiesen. Nun gibt nun wieder wie so oft in der Technik, nicht das geringste bessere Produkt sondern die Tendenz, alle Abfälle auszunützen den Ausschlag, und es werden dem wesentlich bessere Ware gebenden Rohzelluloid die billigere niedere Ware ergebenden Zelluloidabfälle vorgezogen. Zelluloidabfälle werden bei den verschiedenen Verarbeitungsweisen des Zelluloids als Dreharspäne, Stanzabfälle etc. erhalten und sind naturgemäß durch Staub und Schmutz verunreinigt; oft kommen auch in Zersetzung befindliche Abfälle vor und ist es die erste Aufgabe des Laboratoriums, die angebrachten Proben und Lieferungen auf Stabilität zu untersuchen, da ja Zersetzung befindliches Zelluloid bei dem später vorgenommenen Trockenprozeß zur Selbstentzündung Anlaß geben kann. Das Zelluloid muß bei ca. 100° C (Wasserbadtemperatur) durch eine Stunde vollständig stabil bleiben, darf also keinerlei Nitrose Dämpfe entwickeln, die durch Blaufärbung von Jodkaliumstärke-Kleisterpapier nachgewiesen werden. Weiters ist eine die Laboratoriumskontrolle des Zelluloids zu erledigen wichtig ist die Löslichkeit, welche von dem Nitrierungsgrade der Nitrozellulose abhängt; je leichter löslich das Zelluloid ist, um so geeigneter ist es. Zur Bestimmung werden ca. 1 g Zelluloid in 100 cc 10%ig Azetonpurtus gelöst und 25 cc davon zur Trockne eingedampft und gewogen.

Weiters wird eine direkte Trockenbestimmung der Zelluloidabfälle im Wassertrockenkasten bei zur Gewichtskonstanz eingeführt und läßt dieselbe einen Schluß auf die enthaltene Menge Kampher und Nitrozellulose zu. Endlich ist zu berücksichtigen, daß die Zelluloidspäne bereits für ihren Verwendungszweck gefärbt waren und oft beträchtlichen Mengen Mineralfarben oder Füllstoffe enthalten. Zur Kontrolle wird eine Aschenbestimmung vorgenommen, den Zelluloid wird in einem leicht zu biegenden Porzellantiegel mit mehrmaligem geschmolzenen Paraffin versetzt (um ein Verpuffen zu verhindern) und darauf verascht. Dieser Gehalt an Mineralstoffen sowie die sonstigen mechanischen Verunreinigungen sind die Hauptgründe für die Minderwertigkeit der Zelluloidabfälle. Viel Mineralfarben enthaltende Zelluloidabfälle wie z. B. die von der Fabrikation roter Korallen stammenden, sind minderwertiger als die bisherige transparenten der Schildpattimitationen, die sehr wenig Asche enthalten; um geschätzt testen sind voll kommen durchsichtige filmartige Abfälle. Die Zelluloidabfälle werden nach Qualitäten sortiert in Säcken eingeleitet und müssen meist gewaschen werden (die Menge der Verunreinigungen sieht man beim Auflösen in Azetonspritus). Dies geschieht in offenen Holzbottichen mit warmem Wasser. Der Holzbottich besitzt einen inneren Siebboden, wie läßt eine die gewaschenen Abfälle gründlich abtropfen, worauf dieselben in Trockenkammern gebracht werden. Beim Trocknen muß größte Vorsicht beobachtet werden, man trocknet bis ca. 40° C und ist — falls im Raum direkt Heizkörper vorhanden sind — jede Möglichkeit einer Berührung von Zelluloid und Heizkörper durch absolut dichte Umkleidungen zu vermeiden, da durch lokale Ueberhitzung Selbstentzündungen eintreten kann, die sich mit der dem Zelluloid eigentümlichen Stichflamme sofort nach jede Möglichkeit eines Löschungsversuches verbreitet. Die gewaschenen getrockneten Zelluloidabfälle werden in verschlossenen Blechgefäßen den Rührern, die zum Auflösen dienen, zugeführt.

Das zweite Material Kieselgut wird im Laboratorium gemäß den allgemein üblichen Methoden untersucht; daß ausschließlich Kieselgut verwendet wird, hat seinen Grund in der vollständigen Löslichkeit desselben in Alkohol zu suchen.

Die Mineralfarben werden laboratoriumsmäßig auf Ausgiebigkeit respektive Deckkraft geprüft.

Nach dieser Charakterisierung der Rohstoffe komme ich nun zur Besprechung der eigentlichen Fabrikation. Der oben beschriebene Rührkessel wird nicht in fester Form auf die Ware gebracht, sondern der Zelluloid wird in gequollenem resp. gelöstem Zustand verwendet. Zur Lösung wird Spritzen 95—96%ig verwendet, dem Zusätze von Azeton, Methylester, Amylester (Essigsäureester) etc. gegeben werden können.

(Schluß folgt.)

Mikroskopische und mechanisch-technische Prüfungen der „Beykogarne".

Von Prof. Dr. Alois Herzog.

(Mit 8 Abbildungen.)

Vor kurzem habe die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld unter der Bezeichnung „Metallgarne Beyko" ein Fadenprodukt in den Handel gebracht, das nicht allein wegen seiner Herstellung sondern auch wegen seiner spezifischen Eigenschaften ein besonderes technologisches Interesse beansprucht. Unbeschränkt wurden mir von den genannten Firmen zahlreiche Proben dieses Kunststoffes zu mikroskopischen und mechanisch technischen Untersuchungen bereitwilligst zur Verfügung gestellt, wofür ich an dieser Stelle meinen besten Dank zum Ausdruck bringe. Bevor ich über das Ergebnis der vorgenommenen Prüfungen berichte, sei es mir gestattet, in Kürze auf die allgemeinen Eigenschaften und auf das Verwendungsgebiet der Beykogarne aufmerksam zu machen.

Das Metallgarn „Beyko" besteht nun einem Kern bestehend aus Baumwolle, Seide oder anderen Faserrohstoffen, der nach einem dem Elberfelder Farbenfabriken eigentümlichen Verfahren (D. R. P. Nr. 243068 v. 2. März 1909) mit einer Lösung von Zelluloidnitrat überzogen wird, in der zahlreiche gleichmäßig verteilte Metallflitter enthalten sind. Auf diese Weise ist also der Kern der mit einer gegen äußere Einflüsse vollkommen geschützten Metallschichte bedeckt und mit ihr mehr Innigkeit verbunden. Wie die folgenden Angaben noch zeigen werden, ist der so hergestellte Metallfaden nicht allein sehr biegsam sondern auch sehr leicht, so daß sich nun auch metalldurchwirkte Stoffe ohne die diesen sonst eigentümliche Schwere und Steifheit herstellen lassen. Da die Fäden auch durch Glätte ausgezeichnet sind, die auch durch Kalandern sehr hoch gesteigert werden kann, so erleichtert ihre Verarbeitung sowohl in der Hand, als auch auf den verschiedenen in Betracht kommenden Maschinen keinerlei Schwierigkeiten. Von besonderem

Werte ist natürlich die Witterbeständigkeit des Fadens und die Eigenschaft mit ihm in Berührung kommender Stoffe (Binden aus Seide, Futterstoffe usw.) weder zu schwärzen noch sonstwie zu verderben. — Gegenwärtig findet das Baykogarn schon eine ausgedehnte Anwendung zur Herstellung von Stickereien, Spitzen, Borten, Tüllen, Möbelstoffen usw. Weitere Angaben über die allgemeinen Eigenschaften und an den notes bezeichneten Stellen zu finden[1]).

I. Mikroskopischer Bau des Baykogarnes.

Bei der mikroskopischen Betrachtung verschiedener Baykogarne läßt sich feststellen, daß jeder Faden aus einem Kern und einer Hülle zusammengesetzt ist. Beide Teile sind wesentlich voneinander verschieden.

Der Kern besteht in der Regel aus einem zweidrähtigen Baumwollzwirn bestimmter Qualität; zu diesem kommen für bestimmte Zwecke noch Fäden aus anderen Faserrohstoffen in Betracht. So z. B. enthält der im nachfolgenden mit Nr. 12 bezeichnete Baykofaden einen Kern aus Tussahseide. Die Verwendung von Tussah- und anderen Seiden kommt besonders dort in Frage, wo es neben großer Feinheit auch auf große Reißfestigkeit ankommt (Tüllfabrikation). Die nunmehr benutzten Baumwollzwirne setzen sich, je nach der Feinheit des Fadens, aus mehr oder weniger zahlreichen, dicht nebeneinander liegenden Einzelhaaren zusammen. Letztere sind ziemlich dickwandig und von großer Gleichmäßigkeit. Bei Garn Nr. 8 (22/523 Rot), das ich besonders eingehend geprüft habe, zählte ich 84—95—110 nebeneinander liegende Baumwollhaare, der in der Mitte stehende Wert stellt den Durchschnitt dar. Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind die Kernfäden in einzelnen Fällen künstlich gefärbt, offenbar zu dem Zweck, um bei eventuell vorkommenden Beschädigungen der Hüllsubstanz den teilweise bloßgelegten Kernfaden weniger auffallend hervortreten zu lassen.

Die Hülle läßt bei genauerem Zusehen folgende Teile erkennen: 1. Eine vollkommen durchsichtige, in einzelnen Fällen künstlich gefärbte Grundmasse. 2. Zahlreiche in die Grundmasse eingebettete Metallflitter (Vergl. Fig. 1.)

Die glasig aussehende Grundmasse ist in der Nähe der Fadenoberfläche nahezu metallfrei. Dementsprechend ist sie unter dem Mikroskop als ein an beiden Seiten des Fadens erscheinender heller Streifen wahrzunehmen (Fig. 2). Die übrigen Teile des Fadens bleiben bei der Untersuchung im durchfallenden Lichte natürlich dunkel. Der dem Kern zunächst liegende Teil der Grundmasse ist von zahlreichen Metallflittern durchsetzt. Allem Anscheine nach stellt der metallfreie äußere Teil der Hülle einen nachträglichen, schützenden Ueberzug des mit Metall und Grundmasse bedeckten Fadens dar.

Auf Fadenquerschnitten läßt sich auch feststellen, daß die zuweilen vorhandene künstliche Färbung des Baykogarnes vornehmlich in den äußeren Hüllpartien

Fig. 1. Baykogarn (Nr. 12/523, Rot).
Querschnitt durch den äußeren Teil des Fadens. a metallfreie Außenhülle, m metallhaltige Flitter, g zwischen den Metallflittern befindliche Grundsubstanz, f einzelne Baumwollhaare des Kernfadens. (Vergr. 650.)

[1]) Nr. 16 des „Textilmuster" 1931, Nr. 1140 des „Prüfmuster" 1931.

Fig. 2. Baykogarn (Nr. 30/503, Silber).
Mikroskopisches Bild des Fadens im durchfallenden Lichte (Kanadabalsampräparat). An den Rändern des Garnfadens tritt die durchsichtige Hüllsubstanz deutlich hervor. Die mittleren Fadenteile bleiben wegen der aufgelagerten Metallteile dunkel. (Vergr. 150.)

ihren Sitz hat, besonders schön ist das bei Nr. 8 (22/523 Rot) zu beobachten. Dieses Verhalten spricht dafür, daß die Färbung des Fadens nicht in der Masse (Hüllsubstanz), sondern erst nach der Fertigstellung des Fadens vorgenommen wurde.

Die Dicke des den Kernfaden bedeckenden Mantels aus Metall und Grundsubstanz beträgt nach den von mir vorgenommenen Messungen etwa 25 μ, an dieser Dicke ist der metallfreie äußerste Teil mit ca. 6 μ beteiligt.

Zwischen gekreuzten Nicols erscheint die Hüllsubstanz nur undeutlich doppelbrechend. Zuweilen können grauen Farbentöne der ersten Ordnung beobachtet werden (Eisengrau, Lavendelgrau, Granblau, Heller Grau, Weiß). Wie bei der gewöhnlichen mikroskopischen Betrachtung bleibt auch hier die Mitte des Fadens wegen der auflagernden opaken Metallteilen vollkommen dunkel. Merkwürdigerweise wandelt das optische Verhalten der nach Angaben der Elberfelder Fadenfabriken aus Azetylzellulose bestehenden Hüllsubstanz wesentlich ab von dem der Kunstseide und des künstlichen Roßhaares aus gleichem Material[1]). Wie nämlich aus den nach Einschaltung eines verzögernden Gipsplättchens auftretenden Polarisationsfarben hervorgeht, befindet sich die Hüllsubstanz des Fadens in der Längsansicht

unter + 45° in Addition,
„ − 45° „ Subtraktion.

Bei den letztgenannten künstlichen Fadengebilden aus Azetylzellulose wird das entgegengesetzte Verhalten beobachtet.

Die Metallflitter setzen sich, je nach dem beabsichtigten Effekt, aus Legierungen von verschiedener Farbe zusammen. So werden für Metallfäden mit Rotgold, Gelbgold, Altgold usw. verschiedenartige Kupferlegierungen verwendet, für Silberfäden gelangen mehrere Legierungen weiß erscheinender Metalle zur Anwendung.

[1]) A. Herzog, Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden. Dresden 1910. Ferner: Chem.-Ztg. 1910, Nr. 40 und Chemiker-Ztg. 1912, Nr. 6.

Fig. 3. Baykogarn (Nr 30 Gold)
Metallstaub in mikroskopischer Dunkelfeldbeleuchtung (Vergr. 80)

Von der Verwendung edler Metalle, wie Gold und Silber, kann, unbeschadet der Haltbarkeit des Glanzes, Abstand genommen werden. Die Metallflitter sind jetzt in einer durchsichtigen Grundmasse eingebettet, die sie vor den oxydierenden Einflüssen der umgebenden Luft vollständig schützt.

Wird der Garnfaden in Wasser geschabt, so geht ein großer Teil der Metalle in Form von mehr oder weniger großen Partikelchen heraus. Noch besser sind die Metallteile nach Einlegen des Fadens in Chloralhydrat, das die Grundmasse auflöst, mikroskopisch zu beobachten. Besonders schöne Bilder werden bei Anwendung von Dunkelfeldbeleuchtung erhalten; benutzt man z. B. eine Sindentopischen Paraboloidkondensor, so treten die stark reflektierenden Metallteilchen ausgezeichnet in Erscheinung. Fig. 3. Das Präparat flimmert sehr stark, da die kleinsten Metallteilchen in lebhafter Molekularbewegung begriffen sind.

Durch passende Färbung der durchsichtigen Hüllmasse lassen sich natürlich noch weitere prächtige Farbenglänze erzielen. Die Möglichkeit der Herstellung zahlreicher Farbentöne wird noch dadurch gesteigert, daß sich selbst bei ein und derselben Färbung der Grundmasse je nach der vorliegenden Metallegierung sehr verschiedene optische Wirkungen hervorrufen lassen. So z. B. erscheint das Baykogarn Nr 11 (30/501, Grün) dem unbewaffneten Auge grün, während die Grundmasse tatsächlich blaugefärbt ist. Der Grünglanz wird lediglich durch die vorhandenen goldgelben Metallflitter hervorgerufen, die durch die blaue Hüllsubstanz hindurchschimmern. Die gleiche Grundmasse gibt bei Anwesenheit von Silberflittern den reinblauen Färbung richtig wieder.

Fig. 4. Baykogarn (Nr 30 Gold). Mikroskopisches Bild des Fadens im auffallenden Lichte. An der Oberfläche des Fadens sind die stark reflektierenden Metallflitter gut sichtbar. (Vergr. 60)

Die so erzielbaren mannigfachen Farbeneffekte sind besonders mit Rücksicht auf die Verwendung des Baykogarnes zu Stickereien, Borten, Tressen usw. von nicht zu unterschätzender Bedeutung.

Nach meinen Beobachtungen sind die Metallflitter stets in solcher Menge vorhanden, daß sie den Kernfaden vollständig bedecken und demgemäß einschließen. Nur bei dem mit Nr 12 bezeichneten Garn mit Tussahseinlage konnte ich stellenweise, allerdings erst auf mikroskopischem Wege, Unterbrechungen der Metallschichte wahrnehmen.

Bei der Betrachtung im auffallenden Lichte geben die in der Grundmasse eingebetteten Metallteilchen dem Faden ein mehr oder weniger schuppiges Aussehen, Fig. 4. Zweifelsohne hängt mit dieser Anordnung der Teilchen der ruhige, äußerst vornehm wirkende Metallglanz der Baykogarne zusammen.

Über die Lagerung und das gegenseitige Mengenverhältnis von Kern und Hülle orientieren am raschesten die beigegebenen Abbildungen und die folgenden ziffernmäßigen Angaben, welch letztere sich allerdings nur auf das Baykogarn Nr 8 (22/523, Rot) beziehen. Da übrigens analoge Verhältnisse auch bei den anderen Nummern vorkommen, dürften die ausgewählten Zahlen genügen.

1. Durchmesser des Baykofadens in μ 181—204—242
   „ „ Kernfadens „ „ 148—154—163
   Wanddicke der Gesamthülle „ „ 16— 25— 32
   „ „ Außenhülle „ „ 5— 7— 10
   Die Färbung reicht bis zu einer Tiefe von ca. 5 μ.
2. Die volumetrische Zusammensetzung des Fadens wurde auf mikroskopisch-graphischem Wege, wie nachstehend angegeben, gefunden:

	Querschnittsfläche	
	in qmm	in % (auf Volumen bezogen)
Kern (Baumwollgarn)	0,0186	86,8
Metallfreie Außenhülle	0,0043	13,2
Metallhaltiger Teil der Hülle	0,0096	30,6
Gesamtquerschnittsfläche	0,0227	100,0

3. Dem Gewichte nach setzt sich das erwähnte Baykogarn folgendermaßen zusammen:

	Gewicht in g bezogen auf eine Fadenlänge von 5 m	Gewichts-%
Kern (Baumwollgarn)	0,0956	47,9
Gesamthülle	0,1039	52,1
Summe	0,1998	100,0

Die Bestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß die Hülle eines genau 5 Meter langen Baykofadenstückes durch sorgfältiges Abreiben und Schaben losgetrennt wurde. Nach mehrstündiger Trocknung bei 100—105° werden Hülle und Kernteile gesondert gewogen.

Wie aus den angegebenen Zahlen hervorgeht, nehmen Kern und Hülle zu ungefähr gleichen Gewichtsteilen an der Zusammensetzung des Fadens teil.

Legt man die vorstehenden Zahlen der Berechnung der metrischen, bezw. englischen Garnnummern zugrunde, so resultieren:

	Metrische Garnnummer	Englische Garnnummer
Ganzer Faden	22,1	14,6
Kernfaden (Garn aus Baumwolle)	32,3	20,6

Da der Kernfaden einen 2drähtigen Zwirn darstellt, so beträgt die englische Nummer des Einzelgarnfadens 61,8.

Ich bemerke ausdrücklich, daß es sich bei diesen Angaben lediglich um Näherungswerte handelt, da aus

experimentell technischen Gründen nur eine kurze Fadenlänge geprüft werden konnte.

II. Mechanisch-technische Untersuchungen der Baykogarne.

Zu den von mir durchgeführten mechanisch-technischen Untersuchungen der Baykogarne, deren Endergebnisse im nachfolgenden übersichtlich dargestellt sind, benutzte ich 12 Muster von unterschiedlichen Färbung und Feinheit, u. zwar:

Laufende Nummer	Bezeichnung der Muster von seiten der Glanzfadenfabriken	
1	18/501	Silber
2	18/504	Gold
3	—	Grüngold
4	—	Rotgold
5	18/520	Blau
6	22 —	Silber
7	22/507	Gold
8	22/523	Rot
9	30 —	Gold
10	30/503	Silber
11	30/501	Grün
12	—	Rot

Der Einfachheit wegen sind in den folgenden Tabellen lediglich die oben gewählten laufenden Nummern zur Bezeichnung der Garne verwendet.

Tabelle I bezieht sich auf die Natur des im Kern-faden enthaltenen Faserrohstoffes und auf die Färbung der das Baykogarne zusammensetzenden Einzelteile (Ausenhülle, Metallschicht, Kern). Das Nähere wurde bereits bei Erörterung des mikroskopischen Baues des Baykogarnes auseinandergesetzt, so daß sich weitere Angaben an dieser Stelle erübrigen.

Tabelle I

Laufende Nummer	Der Kern besteht aus	Faden: des Gesamtgarnes	des Kernfadens	der Metallschicht	der Hülle (Mantel)
1	Baumwolle	silbergrau	farblos	silbergrau	farblos hellbräunlich
2	"	goldgelb	gelb	goldgelb	"
3	"	grüngrün	"	"	"
4	"	rotgold	"	"	"
5	"	blau	farblos	silbergrau	blau
6	"	silbergrau	"	"	farblos
7	"	goldgelb	gelb	goldgelb	hellbräunlich
8	"	rot	"	"	rot
9	"	goldgelb	"	"	farblos
10	"	silbergrau	farblos	silbergrau	hellgrau
11	"	grün	gelb	goldgelb	blau
12	Tussahseide	rot	farblos	"	rot

Tabelle II

Laufende Nummer	Metrische Nummer	Fadendicken in mm: kleinste	mittlere	größte	Ungleichmäßigkeitsgrad in %	Reißlänge (geschätzt) in Kilometern R_1
1	20,2	0,226	0,240	0,259	5,1	1,00
2	18,4	0,176	0,229	0,277	9,1	1,31
3	17,2	0,210	0,238	0,266	8,0	1,30
4	17,8	0,210	0,210	0,302	8,8	1,10
5	10,2	0,220	0,212	0,282	8,0	1,06
6	24,0	0,161	0,204	0,220	5,6	1,32
7	23,8	0,170	0,194	0,220	4,7	1,37
8	23,8	0,181	0,204	0,242	6,8	1,30
9	29,4	0,163	0,185	0,197	4,7	1,20
10	31,8	0,139	0,193	0,209	8,6	1,11
11	29,5	0,141	0,162	0,175	7,0	1,49
					Mittel	1,21
12	40,5	0,110	0,146	0,170	13,2	1,48

Tabelle II enthält Angaben über die experimentell bestimmten metrischen Garnnummern, Fadendicken und spezifischen Gewichte. Im besonderen ist noch hinzuzufügen:

1. Garnnummer. Die mit Waage und Wage ermittelten Garnnummern zeigen mit den von den Glanzfadenfabriken angegebenen Sollnummern recht gute Uebereinstimmung. Die vorhandenen Abweichungen sind in dem verwickelten Bau der Baykogarne begründet, im übrigen sind sie nicht bedeutend und daher praktisch belanglos.

2. Fadendicke. Die Dicke unterliegt je nach der Garnnummer und dem Gleichmäßigkeitsgrade mehr oder weniger großen Schwankungen. In der Tabelle sind die Mittel- und Grenzwerte gesondert angegeben. Die bei ein und demselben Gespinst beobachteten Schwankungen sind außerdem noch ziffermäßig als „Ungleichmäßigkeitsgrad" zum Ausdruck gebracht (unter Ungleichmäßigkeitsgrad ist die in Prozenten ausgedrückte Differenz des arithmetischen und Untermittels verstanden). Wie ersichtlich schwankte der Ungleichmäßigkeitsgrad zwischen 3,6 und 13,2%; letztere Zahl kommt dem feinsten von mir geprüften Garne mit Tussahseidenlage zu. Berücksichtigt man bloß die mit Baumwollseidenlage versehenen Baykogarne, so resultiert eine mittlere Ungleichmäßigkeit von bloß 6,5%, ein Ergebnis, das im Hinblick auf die Schwierigkeiten bei der Fadenherstellung als sehr befriedigend bezeichnet werden muß.

Im allgemeinen möchte ich noch erwähnen, daß die äußere Querschnittsform des Fadens mehr oder weniger kreisrund ist, indessen kommen auch sehr häufig deutlich abgeknickte Formen vor. Die Oberfläche ist, abgesehen von einigen technisch nicht zu vermeidenden Ungleichmäßigkeiten, glatt, was für die praktische Verarbeitung der Garne zu Stickereien, Borten usw. von großer Bedeutung ist.

3. Scheinbares spezifisches Gewicht. Von besonderem praktischen Interesse sind die in der letzten Spalte angegebenen scheinbaren spezifischen Gewichte. Sie sind aus den experimentell bestimmten Garnnummern und mittleren Fadendicken berechnet. Im Mittel beträgt das spezifische Gewicht der Baykogarne mit Baumwollseidenlage 1,22 g. Vergleicht man diese Zahl mit der von S. Morschik[1]) für gewöhnliche Baumwollgarne und zwei bestimmten Werten, so ergibt sich, daß das Baykogarn ein ungefähr doppelt so schwer ist, wie ein gewöhnliches Baumwollgespinst.

Baumwollgarn Nr.	Durchmesser in mm	Spezifisches Gewicht in g
10	0,340	0,928
12	0,341	0,889
20	0,247	0,810
36	0,176	0,826
40	0,167	0,673
42	0,197	0,459
50	0,150	0,50[illegible]
60	0,144	0,656
40/2	0,294	0,590
50/2	0,239	0,720
60/2	0,259	0,627
100/2	0,200	0,610

Ein etwas höheres spezifisches Gewicht zeigt das mit Tussahseidenlage ausgestattete Baykofaden. Offenbar hängt dies mit der größeren Fadenstärke und der dadurch bedingten relativ größeren Oberfläche, die von spezifisch schwereren Substanzen gebildet wird, zusammen.

Es ist selbstverständlich, daß die übrigen zurzeit im Handel vorkommenden Metallgarne infolge ihres wesentlich höheren Metallgehaltes ein viel größeres spezifisches Gewicht besitzen und demnach, was Leich-

[1]) S. Morschik: Physikalisch-technische Untersuchungen von Gespinsten und Geweben. Wien 1904.

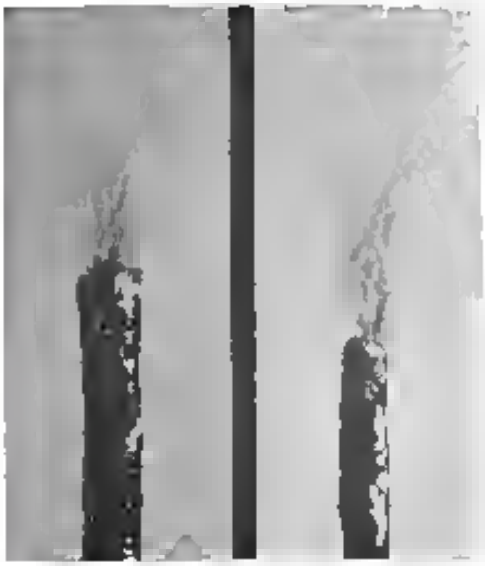


Fig. 6 und 7. Baykogarn (Nr 30 Gold). Künstliches Kidoeln des Fadens. Die Baumwollhaare des Kernfadens spreizen sich pinselartig auseinander (Vergr. 46.)

tigkeit anbetrifft, keinesfalls mit dem Baykogarn in Wettbewerb treten können.

Das niedrige spezifische Gewicht der Baykogarne muß als ein besonderer Vorzug bezeichnet werden, das besonders dann in Betracht kommen dürfte, wenn das Garn nach Ländern mit Gewichtsverzollung exportiert wird.

Tabelle III enthält Angaben über die Festigkeit und Elastizität (Bruchdehnung) der Baykogarne. An der Festigkeit der Baykofadenseide, wie leicht verständlich, den Kernfaden fast ausschließlich beteiligt (Baumwollzwirn, Tussahseide usw. Materialien). Bei zu einem gewissen Grade kommt auch die aus Azetylzellulose bestehende Umhüllung in Betracht.

Tabelle III

Laufende Nummer	Festigkeit eines Fadens kleinste in g	mittlere in g	größte in g	Ungleichmäßigkeitsgrad in %	Reißlänge in km	Bruchdehnung kleinste in %	mittlere in %	größte in %
1	190	231	312	2,8	13,2	4,8	5,3	6,6
2	190	275	400	6,3	11,3	5,0	5,3	6,5
3	180	293	700	3,5	11,2	3,2	4,8	6,2
4	190	356	600	6,8	9,3	5,0	4,8	4,3
5	250	416	600	3,3	11,3	5,0	5,5	3,2
6	400	472	530	8,4	11,2	4,6	4,8	3,6
7	300	448	480	7,0	11,5	3,3	4,6	3,0
8	400	442	500	3,3	10,3	4,5	3,7	3,0
9	420	460	610	3,7	10,3	3,6	4,3	6,0
10	350	498	670	6,3	13,0	6,0	4,4	3,2
11	390	490	430	6,1	10,5	3,8	3,7	4,8
	Mittel			6,4	11,4		4,7	
12	200	268	280	3,7	10,6	27,0	28,3	30,0

Die in der Tabelle angegebenen Festigkeitswerte der Einzelfäden wurden mit Hilfe eines hydraulisch angetriebenen Schopperschen Pulsationsfestigkeitsprüfers ermittelt. In jedem Falle wurden 20 Einzelfäden bei einer Einspannlänge von 10 cm gemessen. Aus der gefundenen mittleren Festigkeit und der früher ermittelten Garnnummer wurde dann die zugehörige Reißlänge in bekannter Weise berechnet. Es sei hier besonders darauf aufmerksam gemacht, daß die in der Tabelle angeführten Reißlängenwerte nicht ohne weiteres mit den in der Literatur für Baumwollgespinste angegebenen verglichen werden können, da das spezifische Gewicht von Baykogarn und Baumwollgespinst ein wesentlich verschiedenes ist. Bekanntlich sind nur solche Materialien miteinander vergleichbar, die keine zu großen Abweichungen in ihren spezifischen Gewichten aufweisen. Der für Baykogarne mit Baumwolleinlage gefundene Mittelwert (Reißlänge 11,4 km) ist mit Rücksicht auf den Metallgehalt des Fadens sehr beachtlich. Demzufolge verdient das Baykogarn das Prädikat „sehr fest". Wegen der gleichmäßigen Beschaffenheit des Einlagefadens (Kern) ist auch der Gleichmäßigkeitsgrad der Festigkeit sehr befriedigend. Wie aus der Tabelle hervorgeht, beträgt der Ungleichmäßigkeitsgrad bloß 6,4%.

Das mit Baumwollkern versehene Baykogarn ist, entsprechend der geringen Elastizität der Baumwollgespinste, nur mäßig elastisch. Daß sich indessen die Elastizität (Bruchdehnung) der Baykogarne beliebig variieren läßt, geht aus dem gefundenen hohen Werte von Nr 12 (Tussahseiteilage) hervor. Für die meisten Zwecke dürfte ohne die Bruchdehnung des Baumwollgespinstes ausreichen, nach meinem Dafürhalten kommen hohe Bruchdehnungen des Kernfadens schon aus dem Grunde nicht in Frage, weil die Hüllenbetanz in wenig dehnbar ist.

Beim Zerreißen der Fäden wird der an Innern vorhandene Kern deutlich sichtbar; hierbei gehen die den letzteren zusammensetzenden Einzelhaare pinselartig auseinander. Fig. 5 u. 6.

Beim kräftigen Reiben kann man beobachten, daß sich ein Teil der Außenhülle oder die gesamte Umhüllung des Fadens lostrennt, so daß der Kern bloß gelegt wird. In beiden Fällen ist eine Störung des Glanzes und der Farbe die unmittelbare Folge. Absichtlich hervorgerufene Beschädigungen dieser Art sind in den Fig. 7 und 8 dargestellt.

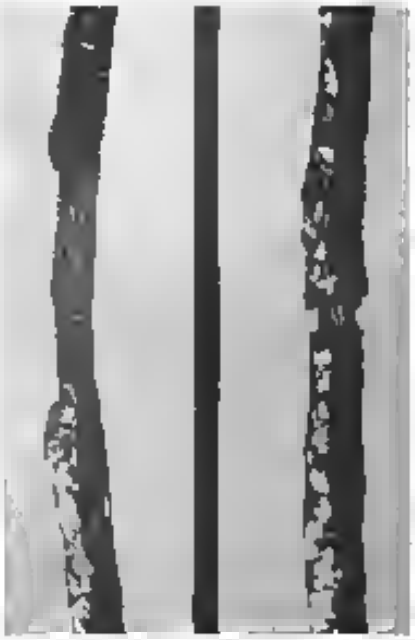


Fig. 7 und 8. Baykogarn (Nr 30/508 Gold). Durch Reiben und Zirren absichtlich hervorgerufene Beschädigungen der Hüllschichte, an einzelnen Stellen liegt der Kernfaden (Baumwollzwirn) bloß. (Vergr. 46.)

Ich bemerke an dieser Stelle, daß es in allerletzter Zeit gelungen ist, die Reibechtheit der Baykogarne noch wesentlich zu erhöhen. Ein Muster dieser Art, (Allgold 30/508), das mir von der Elberfelder Farbenfabriken zur Verfügung gestellt wurde, zeigte einen auffallend

hohen Grad von Reibechtheit dann mit noch längeren, kräftigen Reiben gelang es Teile der Außenhülle vom Kernfaden loszutrennen. Unter dem Mikroskop konnte eine besonders feinige Verbindung von Hülle und Kern nachgewiesen werden. Die übrige Beschaffenheit dieses Fadengebildes ist aus der folgenden statistischen Zusammenstellung zu ersehen:

1. Farbe der Außenhülle: farblos bis schwach gelb
   „ „ Grundmasse: gelb
   „ „ Metallflitter: goldgelb
   „ des Kernfadens: gelb
2. Der Kernfaden besteht aus einem 2-drähtigen Baumwollzwirn
3. Mittlerer Querschnittsfläche
   des Einzelfadens: 0,0372 qmm = 100,0 %
   Mittlere Querschnittsfläche des Kernfadens: 0,0239 „ = 64,2 %
   Mittlere Querschnittsfläche der Hülle: 0,0133 „ = 35,8 %
4. Fadengewicht und metrischer Nummer
   1000 m wiegen 33,80 g,
   Metrische Nummer 29,6
5. Fadendicke
   Minimum: 0,162 mm
   Mittel: 0,191 „
   Maximum: 0,266 „
   Ungleichmäßigkeitsgrad in der Dicke: 5,7 %
6. Festigkeit
   Minimum: 410 g
   Mittel: 462 „
   Maximum: 530 „
   Ungleichmäßigkeitsgrad in der Festigkeit: 4,8 %
   Reißlänge: 13,7 km
7. Bruchdehnung
   Minimum: 4,6 %
   Mittel: 4,9 %
   Maximum: 5,2 %
8. Scheinbares spezifisches Gewicht: 1,18 g

Die Verfahren und einige typische Vorrichtungen zum Abscheiden des Kautschuks aus den Milchsäften kautschukliefernder Pflanzen in technischer und chemischer Beziehung.

Von Dr. O. Kausch und Dr. Fr. Frank.

I. Teil: Patentlegenden.

Zusammengestellt von Dr. Kausch-Blasewitz.

In den Milchsäften der kautschukliefernden Pflanzen befindet sich der Kautschuk in Form kleiner öltriger, von einer Hülle umgebener Teilchen. Zwecks Gewinnung und Konservierung des Kautschuks ist es erforderlich, ihn aus dem Milchsaft zur Abscheidung zu bringen, zu fällen oder zur Koagulation zu bringen. Da man unter Koagulation das Gerinnen von in einer Flüssigkeit in Suspension befindlichen Stoffen unter Flockenbildung versteht, so ist der Ausdruck Koagulation für die Ausfällung des Kautschuks nicht recht treffend, denn der Kautschuk fällt zwar unter der Einwirkung verschiedener Mittel aus dem Milchsaft aus, so vereinigen sich dabei aber die ausfallenden Partikelchen zu einem zusammenhängenden Ganzen. Man würde daher richtiger von der Koalescenz (von coalesco = sich vereinigen) als von der Koagulation des Kautschuks sprechen.[1])

Es sind eine in der Kautschukindustrie zahlreiche Mittel zur Abscheidung des Kautschuks aus den Milchsäften bekannt, und auch in großem Maßstabe verwendet worden.

Von den hier in Betracht kommenden Mitteln, die übrigens zumeist nicht allgemeine Anwendung, d. h. nicht für alle Milchsäfte verschiedener Herkunft mit dem gleichen Erfolge Verwendung finden können, sind die folgenden zu nennen:

1. Ausschleudern des Milchsaftes (Methode Cillon)
2. Anwendung natürlicher (Sonnen-) oder künstlicher Wärme (Räucherung)
3. Zusatz von kaltem oder warmem Wasser
4. Zusatz von Salzlösungen (Lösungen von Alaun, Magnesiumsulfat, Kochsalz, Sublimat, Ammoniumsulfat, Meerwasser)
5. Zusatz anorganischer oder organischer Säuren (Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Ameisen-, Essig-, Oxal-, Wein- oder Zitronensäure).
6. Zusatz von Pflanzensäften
7. Elektrolyse

Zweck der folgenden Zeilen ist es nun, die von der in- und ausländischen Patentliteratur bekannten Vorschläge auf dem berührten Gebiete zur Kenntnis der Interessenten zu bringen.

Zur rationellen Durchführung des Zentrifugierverfahrens hat die Firma L. u. S. Société Anbet & Hommet in Paris eine Vorrichtung (Schleuder) konstruiert, die im wesentlichen aus zwei kommunizierenden Behältern besteht, welche sich mit großer Geschwindigkeit (mindestens 8000 Touren in der Minute) drehen (D. R.-Patent Nr. 116125).

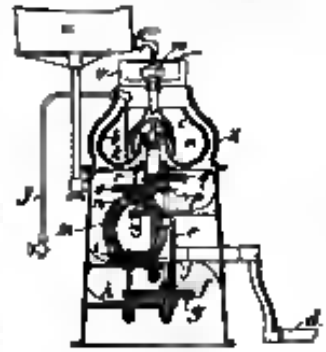


Fig. 1.

Wie die Fig. 1 erkennen läßt, ist in dem Behälter *b* der den Kautschuksaft zunächst aufnehmende Behälter *a* gelegert. *a* ist an der vertikalen Achse *c* befestigt, die ihre Drehbewegung von der Kurbel *d* aus mittels der Zahnradgetriebe *e f g h i j* erhält, während *b* an der Hohlwelle *k* angeordnet ist, durch die hindurch die Achse *c* geht. Die Hohlwelle *k* wird durch die Kurbel *l* und das Zahnradgetriebe *m n o p q r* in Rotation versetzt.

Die Kurbeln *d* und *l* müssen derart arbeiten, daß sich beide Behälter (*a* und *b*) in entgegengesetzter Richtung drehen. Die Verhältnisse der Zahnradgetriebe sind derart zu wählen, daß der Behälter *a* mit mindestens 8000 Touren pro Minute und mit annähernd gleicher Geschwindigkeit der Behälter *b* rotiert. Die beiden Wellen *c* und *k* können auch durch einen eigens hierzu konstruierten Antrieb in Drehung versetzt werden.

Der in dem Gefäß *n* befindliche Kautschuksaft fließt in das Gefäß *v*, der in den Behälter *a* mündet und dessen Ausfluß automatisch durch den Schwimmer *m* geregelt wird. *a* und *b* sind in einem Gehäuse *x* untergebracht. In dem Behälter *a* fließt der Saft durch die darin vorgesehenen strahlenförmigen Kanäle. Je mehr er sich vom Mittelpunkt entfernt, geht er in immer

[1]) Vgl. Marzahn, Materialienkunde für den Kautschuk-Techniker 1906, Seite 236/237.

schnellere Drehung bis er an dem äußeren Umfang des Behälters anlangt. Infolge der wachsenden Schnelligkeit werden die Bestandteile des Saftes nach ihren spezifischen Gewichten getrennt und gelangen nach ihrer Dichte in den zweiten Behälter *b*. Da sich dieser mit annähernd gleicher Geschwindigkeit dreht, so wird die Geschwindigkeit der Bestandteile ungefähr gleich Null, wenn sie an den Wänden von *b* antreffen. Infolgedessen scheidet sich das Plasma völlig von dem Serum. Die den größten Teil der Ersteren bildenden Kautschukkügelchen lagern sich an den Wendungen von *b* ab und bilden dabei eine zusammenhängende Schicht, während das aus Wasser, Mineralstoffen und stickstoffhaltigen Substanzen bestehende Serum am Boden des Behälters *b* sich sammelt und dann durch Rohr *y* entfernt werden kann. Der koagulierte Kautschuk wird aus *b* herausgenommen und in einer Presse ausgepreßt.

Eine Zentrifuge anderer Einrichtung hat für den beregten Zweck Harry Sidney Smith in Ceylon (Britisch West Indien) konstruiert (amerikanische Patent Nr. 972030, britisches Patent Nr. 7433/1909). Bei dieser rotiert nur ein Gefäß in einem feststehenden zweiten Behälter, und sammelt sich der Kautschuk auf der inneren Wandung des inneren rotierenden Gefäßes, während das Serum in das äußere Gefäß übertritt.

Durch kombinierte Einwirkung von Zentripetal- und Zentrifugalkraft in einem sich drehenden zylindrischen Gefäß mit schräg angeordneten gekrümmten Rinnen in der Wandung auf die Kautschukmilch suchten David Kinloch und George Herbert Goldridge auf Ceylon (britisches Patent Nr. 330/1905) eine vollständige Scheidung des Kautschuks von dem Serum zu erzielen.

Mit besonderen Vorrichtungen zur Trennung der verschieden schweren Anteile des Milchsaftes ist endlich die Zentrifuge der Empire Cream Separator Company (französisches Patent Nr. 416665) ausgestattet.

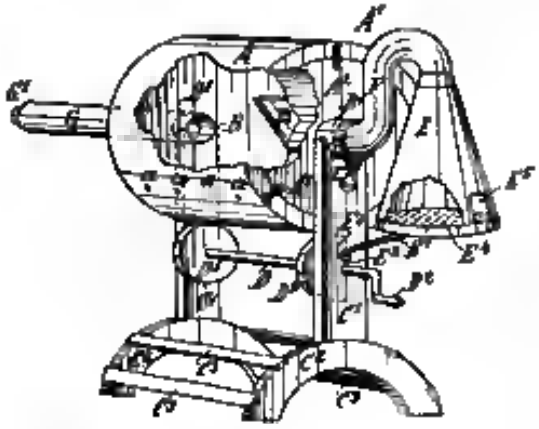


Fig. 2.

Vorrichtungen zum Behandeln von Milchsaft mit Rauch zum Zwecke der Koagulierung des Milchsaftes lernen wir aus folgendem kennen.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, besitzt der geschlossene (eiserne) Zylinder A an seinen Stirnseiten je eine zuweilen Öffnung *B*. Der Deckel oder die Tür A^1 wird durch die Bolzen A^2 in einer Stellung gehalten. Stutzen *B* dienen zur Aufnahme der Rauchein- bezw. Auslaßrohre *F* und *G*. Ferner ist der Zylinder auf dem Gestell *C*, C^1, C^2 und C^3 gelagert und kann mittels der Rollen D^1, D^2, sowie der Kurbel D^3 in Drehung versetzt werden. *E*, E^1, E^2, E^3, E^4 und E^5 ist die Raucherzeugungsvorrichtung, die durch die Rohre *F*, F^1 mit dem Innern des Zylinders *A* in Verbindung steht. Öffnungen *n*, *n*, *n*, *n* endlich gestatten ein Ausfließen des nach beim Räuchern der Milch abscheidenden Wassers.

Bei Inbetriebnahme des Apparates wird dieser mit Hilfe eines Trichters (nach Entfernung des Rohres *G*) in den Zylinder eingefüllt und zwar in einer Menge, daß ihre Oberfläche gerade unter den Stutzen *B* sich befindet. Dann wird das Rohr *G* wieder aufgesetzt und in dem Rauchenzeuger ein Feuer entzündet. Die Verbrennungsprodukte, d. i. der heiße Rauch strömt alsdann durch die Rohre *F*, F^1 in das Innere des Zylinders *A*, der inzwischen in rotierende Bewegung versetzt worden ist. Infolge der Drehbewegung überzieht sich die innere Zylinderwandung mit einer dünnen Saftschicht und die von der Rauch und die Hitze zur Einwirkung kommen. Nach hinreichender Räucherung hat sich eine zusammenhängende Kautschukschicht zylindrischer Gestalt gebildet, die aus dem Apparat herausgenommen und weiter verarbeitet wird. Die beschriebene Vorrichtung bildet den Gegenstand des amerikanischen Patentes Nr. 531781 (Manuel Vianna Continho in Para, Brasilien).

Einen im Prinzip gleichen und in seiner Ausführung dem vorstehend beschriebenen sehr ähnlichen Apparat zur Behandlung der Kautschukmilch mit Rauch zeigt die amerikanische Patentschrift Nr. 765167 (José Rosa Cardoso Denin in Para, Brasilien). Analog eingerichtet ist der Apparat von Harry Alexander Winkham in London (britisches Patent Nr. 7371/1907). Hier ist endlich auch die Vorrichtung von Enrique Molina in Lima, Peru, zu nennen, bei der der drehbare Koagulationsgefäß (mit offenen Stirnseiten) in einer festgelagerten Rauchtrommel sich befindet, welch letzterer von unten her aus einer Raucherzeugungsvorrichtung Rauch zuströmt (amerikanisches Patent Nr. 914156).

Neuerdings erhitzen José Simoes de Costa in Belem (Brasilien) und Robert Bridge in Castleton den Milchsaft im Naturzustand und führen den zur Fällung erforderlichen Rauch mit Hilfe von Dampf oder Luft ein (britisches Patent Nr. 19730/1910).

Der Milchsaft wird in dem Gefäß *a* gesammelt (vergl. Fig. 3) und aus diesem durch das Rohr *b* mit Hahn *c* in das Koagulationsgefäß *d* übergeführt. Dieses Letztere besitzt einen luftdicht verschließbaren Deckel *e*. Die Menge des zu behandelnden Milchsaftes darf das Koagulationsgefäß nicht vollständig erfüllen, es muß vielmehr ein Raum über der Flüssigkeit bleiben, in den der zur Fällung angewendete Rauch eingeführt wird. Zweckmäßig erzeugt man diesen Rauch durch Brennen von Palmnüssen, Holz oder Kreosot in einem (aus der Zeichnung nicht ersichtlichen) Ofen, worauf er durch eine Kammer zur Abscheidung der ihn begleitenden festen Verunreinigungen geführt wird. Aus dieser Kammer

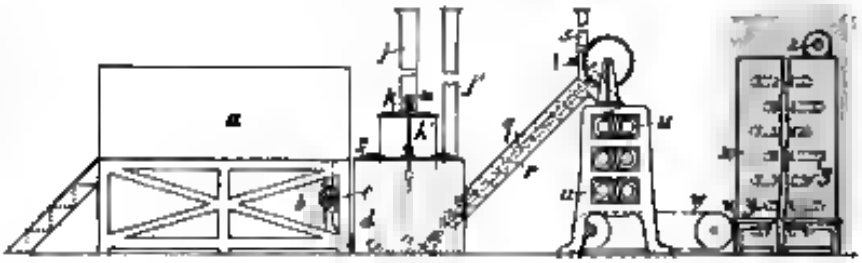


Fig. 3.

gelangt der Rauch direkt in das Milchsaftgefäß *d*, nachdem ihm durch das Rohr *k* aus dem Dampfkessel *K* Dampf beigemischt ist, der den Rauch in die Kautschukmilch einführt und gleichzeitig zum Erhitzen und Rühren der Letzteren dient. An Stelle der Dämpfe kann auch heiße oder kalte Preßluft mit gleich gutem Erfolge Verwendung finden. Im letzteren Falle muß das Koagulationsgefäß nur einem Dampfmantel umgeben werden oder aussen oder innen mit Dampfleitungen ausgestattet sein.

Sobald die Koagulation des Kautschuks beginnt, wird der koagulierte Kautschuk durch eine geeignete Transportvorrichtung z. B. eine Schnecke *g* (in dem Rohr *e*) mit Schornstein *n* und Ventil *l* nach den Walzen *a* transportiert, wasselbst das dem Kautschuk noch anhaftende Wasser und der mitgenommene Milchsaft abgepreßt werden, um sodann eventuell von neuem in das Koagulationsgefäß zurückgeleitet zu werden. Der ausgewalzte und vielmehr schalenförmige Kautschuk wird durch das Band *w* auf den Tisch *s* geführt, wo er in Stücke von gewünschten Größe zerschnitten wird. Die Letzteren werden in der mit Dampf oder Heißluftrohren *y* ausgestatteten Trockenkammer getrocknet.

Eventuell kann das Trocknen auch in einem Vakuumtrockenapparat vorgenommen werden. Endlich kann auch der Kautschuk während des Trocknens auch geräuchert werden. (Fortsetzung folgt.)

Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Zellulosexanthogenat (Viskose).

Von Professor J. G. Bulrzy (Paris),
Ingenieur-Chemiker, Professor der industriellen Chemie.

(Fortsetzung.)

Nachbehandlung der Viskosefäden.

Wir haben gesehen, daß beim Spinnen der Viskosefäden hauptsächlich zwei Verfahren zur Anwendung kommen. Beim Spulenspinnverfahren wird der aus dem Fällbad tretenden Faden unmittelbar auf rasch rotierende Spule aufgenommen, wobei die Einzelfädchen des Seidenfadens noch parallel liegen und erst durch eine folgende Arbeit gewirbelt werden. Die Drehung der Spinnspulen ist also ganz unabhängig von dem (erst später erfolgenden) Zwirnen, wie wird nun durch die Reißfestigkeit und Elastizität des frisch gefällten Fadens praktisch begreiflich. Die auf der Spinnspulen aufgewickelten ungezwirnten Viskosefäden werden auf den Spulen von allen der Seide vom Spinnen her anhaftenden Salzen und Säuren durch Auswaschen gereinigt, darauf von der Spinnspulen auf Holzspulen umgespult, getrocknet und dann auf Zwirnmaschinen auf Papierspulen gezwirnt; der gezwirnte Rohfaden wird auf Haspelmaschinen von den Papierspulen in Strangform übergeführt; es folgt nun eine nachmalige Behandlung, die in Entschwefeln, Bleichen und Sthenosieren, besteht. — Beim Zentrifugenspinnverfahren wird wie gezeigt, der frisch gesponnene Faden durch geeignete Führung lotrecht abwärts und zentrisch in einen rasch rotierenden, zentrifugenartigen Spinntopf geführt, dessen Innenwandung er auch unter einer der Umdrehungszahl des Spinntopfes entsprechenden Drehung anlegt; es entsteht so unmittelbar beim Spinnvorgang eine Flachspule leicht gewirnter Rohseide. Die Vereinigung von Spinnen und Zwirnen in einem Arbeitsvorgang hat aber ihre Grenzen, da das Zwirnen sich aus dem Verhältnis von Spinngeschwindigkeit (gemessen an der in der Zeiteinheit gesponnenen Fadenlänge) und Umdrehungszahl des Spinntopfes ergibt, der Umdrehungsgeschwindigkeit der Spinntöpfe aber praktische Grenzen gesetzt sind. Den aus dem Spinntopf kommenden Faden muß also vielfach einer Nachzwirnung auf besonderen Zwirnmaschinen (wie solche zum Zwirnen der beim Spulenspinnverfahren gewonnenen Fadens verwandt werden) unterworfen werden. Auch hier folgt dann das Umhaspeln in Strangform und dann die chemische Behandlung.

Während das Zwirnen muß man ein Austrocknen des Fadens vermeiden; man läßt daher die Spulen in Glyzerinwasser tauchen.

Die chemische Nachbehandlung besteht, wie schon erwähnt in Entschwefeln, Bleichen und Sthenosieren. — Ehe wir letztere Vorgänge im einzelnen schildern, sei noch auf ein neueres Verfahren (D. R. P. 212954) hingewiesen, welches das wiederholte Umspulen vermeidet, indem spinnt danach auf Spulen von relativ kleinem Durchmesser, versetzt diese Spulen beim Abziehen der Viskosefäden über den Spulenkopf in rasche Drehung und führt die Fäden unmittelbar unter Benutzung hier und bereits bekannter Fadenführer auf Haspel, letzteren und in bekannter Weise mit Zählwerken und selbsttätigen, bei Fadenbruch wirkenden Sperrvorrichtungen versehen, um genau bestimmte Fadenlängen aufwickeln zu können. In allen Fällen erfolgt nun auf den Haspeln die Nachbehandlung.

a) **Entschwefeln.** Hat man Schwefelsäure angewendet, um das Zusammenkleben der Fäden zu verhindern, so erhält man Strähne von mattgelber Farbe, ohne jeden Glanz. Im allgemeinen sind die vom Spinnen und Zwirnen kommenden Fäden trübe und glanzlos; um denselben ein seidenartiges Aussehen zu geben, muß man die Fremdstoffe entfernen, sowie den Schwefel, der innerlich oder äußerlich daran haftet, zu diesem Zwecke nimmt man die sogen. „Entschwefelung" vor. Man wäscht die Fäden zunächst in weichem Wasser aus und läßt die Strähne dann mit der Hand oder mechanisch in Kufen (wie solche in der Färberei angewandt werden) durch Schwefelnatriumbäder passieren. Man behandelt 50 kg Strähne auf einmal; das Bad ist beschickt mit 1400—1500 Liter Wasser, das 4—5 kg Schwefelnatrium gelöst enthält, man erhitzt auf 70° C. und überläßt die Fäden etwa 20 Minuten lang unter sorgfältiger Handhabung der Einwirkung. Die Farbe der Fäden geht von gelb in grün, später in grau über, wobei die Fäden Glanz annehmen. Nach dem Entschwefeln wäscht man tüchtig aus und geht dann auf ein Säurebad über, der in 1800—2000 Liter Wasser etwa 30 kg Salzsäure enthält, danach wäscht man wieder aus und geht zum Bleichen, bezw. zum Sthenosieren über; die Reihenfolge der letzteren beiden Prozesse kann auch vertauscht werden.

b) **Bleichen.** Hier möge der Bleichprozeß als erster eingenommen werden. Die ausgespülten Strähne kommen in Färbekufen (wie oben erwähnt) und werden hier mit der Hand oder mechanisch bewegt, das Bleichbad besteht aus 1800—2000 Liter Wasser mit Zusatz von 100 Liter Bleichflüssigkeit von 5 chlorometrischen Graden; letztere Flüssigkeit wird in einem Elektrolyseur des „Bleaching Electrolyte Co." als neutrale Natriumhypochloritlösung von etwa 7° Bé gewonnen. — Die Behandlung erfolgt bei 25° C. bis die Fäden eine weiße Farbe angenommen haben, das Chlorbad wird für jede Charge (50 kg) Kunstseide durch Zusatz von 50 Liter

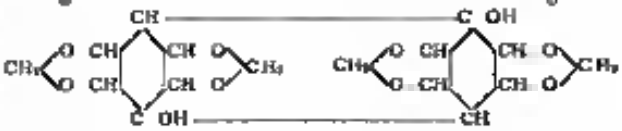
Digitized by Google

Hypochloritlösung regeneriert, nun vollständige Erneuerung des ganzen Bleichbades nimmt man alle vierzehn Tage oder alle Monate vor. — Nach dem Chlorieren wird die Kunstseide in kaltem Wasser ausgewaschen und gelangt dann (zur vollständigen Entfernung des Chlors) in ein Bad mit Natriumbisulfit von 2° Bé; man wäscht aus, behandelt mit schwachem Essigsäurebad, wäscht wieder aus und spült dann gründlich mit kaltem Wasser. Nach dem Ausschleudern trocknet man in geeignetem Trockenschrank bei 35—40°, wobei man zur Erzielung eines größeren Glanzes die Seide straff gesteckt halten kann.

e) Sthenosieren. Die nach Vorstehendem erzeugten Fäden sind weich und glänzend, aber sie sind — besonders im feuchten Zustande — noch nicht genügend fest; man wendet daher das Sthenosieren an, um den Fäden größere Festigkeit und größere Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und Laugen zu geben. Das Sthenosieren ist der notwendige Ergänzungsprozeß zur Erzielung einer guten Handelsware; ohne dasselbe ist eine gute Kunstseidefabrikation nicht möglich. Man kann die Wertsteigerung durch Sthenosieren, welche die Kunstseide für zahlreiche Verwendungszwecke wertvoller macht, auf 3—4 Frcs. per Kilo veranschlagen. Der Preis gewöhnlicher, nicht sthenosierter Kunstseide beträgt z. Zt. per Kilo 18 Frcs. Nach dem Sthenosieren kann man aber wegen der größeren Widerstandsfähigkeit des Produktes gegen Wasser leicht 21—22 Frcs. erzielen. Die sthenosierte Kunstseide ist sogar beständig in konzentrierten Alkalilaugen, während ohne diese Verbesserung sich die Seide in Alkali gelatiniert und sogar auflöst.

Nach den patentierten Verfahren von Xavier Eschabier (französ. Patent Nr. 374724 und Zusatzpatente 5122; 9904 und 5, 10760) besteht die Sthenosierung darin, daß man auf Kunstseiden Lösungen von Formaldehyd (oder anderm Aldehyd) bei Gegenwart wasserabspaltender Mittel einwirken läßt; der Aldehyd reagiert dann mit der Zellulose unter Bildung einer Formals, bezw. Azetals. Auf den Alkohol-Charakter der Zellulose wurde ja schon früher hingewiesen; es ist daher nicht überraschend, daß sich ein Zellulose-Formal bildet, ähnlich wie man solche Formaldehydverbindungen auch mit Erythrit, Sorbit und Mannit etc. erhalten hat. Wenn man (nach Cross und Bevan) der Zellulose die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ gibt und sodann in folgender Weise schreibt

so ergäbe sich als Tetraformal die Verbindung



Der Reaktionsvorgang ließe sich durch die Gleichung ausdrücken

$$C_{12}H_{20}O_{10} + 4\,CH_2O = C_8H_{20}O_{10} + 4\,H_2O$$

Zellulose Formal

Praktisch erfolgt das Sthenosieren der Kunstseide nach zwei verschiedenen Verfahren:

a) Sthenosieren der imprägnierten Fäden. Man tränkt die Fäden mit einer wässrigen Lösung, die (in 100 Teilen) aus 20 T. Formaldehyd (40%ig), 5 T. Milchsäure (80%ig), 4 T. Kali-Alaun und 75 T. destilliertem Wasser besteht, dann schleudert man kräftig aus, so daß die Fäden nur noch ihr gleiches Gewicht an Flüssigkeit behalten (aus 100 kg trockner Fäden sind also 200 kg feuchte imprägnierte Fäden entstanden). Man läßt dann die Fäden in Paketen vereinigt und zum Schutze gegen Austrocknen mit einer Leinwand umwickelt über Nacht liegen; am nächsten Morgen bringt man die Seide in einem luftdicht verschließbaren Autoklaven aus und bringt in letzteren eine Schale mit Schwefelsäure von 65° Bé., wodurch das Austrocknen der Fäden beschleunigt wird. Nach Verschluß des Autoklaven erhitzt man einige Zeit auf gelinde Wärme vermittelst Dampfschlangen. Zweckmäßig ist es, wenn die Strähne auf drehbaren Vorrichtungen ausgestreckt sind, die von außen in Bewegung gehalten werden, so daß der Trockenprozeß sehr regelmäßig erfolgt. Nach

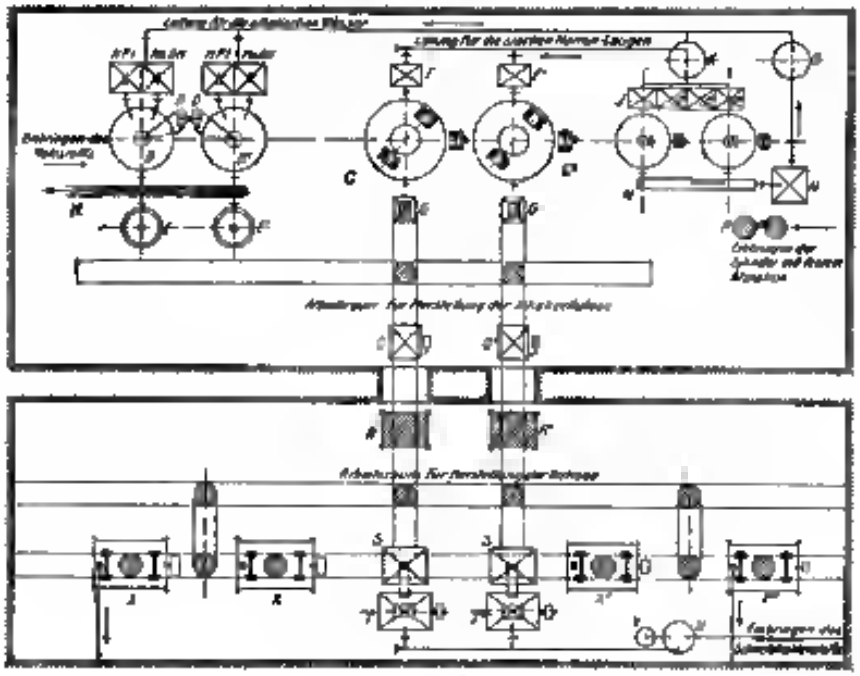


Fig. 11.

B B' sind die Reinigungsvorrichtungen für Holz-Zellstoff (vgl. Fig. 7). *A A'* sind die Behälter für die Alkali-Laugen, *L L'* für Flußsäure. *E E'* die Zentrifugen zum Auschleudern des gereinigten Zellstoffs. *D D'* die Zirkulationspumpen. *H* die Ablaufrinne für die Abwässer. *C C'* sind die Kollergänge zur Herstellung der Alkalizellulose, *F F'* die Meßgefäße für die konzentrierten Natronlaugen. *G G'* die Transportwagen zum Verbringen der Alkalizellulose nach der Viskosefabrik. Das Aetznatron aus dem Behälter *F F'* wird in *J J'* aufgelöst, in *J, J', J'', J'''* absetzen lassen, dann wird die klare Lauge von 40° Bé durch Montejus nach *F F'* gedrückt, während die Verunreinigungen durch Ablaufrinne *M* nach dem Waschgefäß *N* befördert werden, wo man die Laugen verdünnt und dann nach Klärung durch Montejus *O* nach *A A'* befördert. *Q Q'* sind Wägevorrichtungen, *R R'* Fahrstühle zur Beförderung der Alkalizellulose.

Unten ist der Arbeitsraum zur Herstellung der Viskose skizziert. Dieser Raum muß wegen der Gefährlichkeit des Schwefelkohlenstoffs von den anderen Räumen getrennt sein. *S S'* sind die Einfüllgefäße, in welche man den Inhalt der Transportwaggons und je 350 kg Schwefelkohlenstoff bringt. *T T'* die Knetmaschinen, mit Nickel garniert. *U* Meßgefäß für Schwefelkohlenstoff. *V* eine Kohlensäurebombe zur Beförderung des Schwefelkohlenstoffs nach den Knetmaschinen. *X, X', X'', X'''* die Reifungszylinder (mit mechanischen Röhrenrichtungen). Von da gelangt die gereifte Viskose durch die Filter *Z Z'* nach dem Spinnsaal (Fig. 12).

dann man 10 bis 12 Stunden bei etwa 60° getrocknet hat, prüft man, ob die Strähne vollständig trocken und die Sitzenoxierung erfolgt ist, man läßt dann erkalten und nimmt die Strähne heraus. Die Schwefelsäure wird hierauf wieder auf 15° Bé gebracht und eine neue Partie getränkte Kunstseide eingeführt.

Die behandelten Fäden sind trocken und ziemlich brüchig, aber beständig gegen Wasser, man wäscht sie mit viel Wasser und behandelt sie dann ½ bis 1 Stunde bei 80 bis 90° C in einem Seifenbad, wäscht mit Wasser aus und läßt sie dann durch eine verdünnte Lösung von Milchsäure gehen, um den kratzenden Griff der Seide zu erzielen, schließlich trocknet man an der Luft oder bei gelinder Temperatur in einem Trockenschrank.

5) Sitzenoxierung mit Acetonlösung. Man taucht die Strähne Kunstseide in ein Bad aus 100 kg Aceton, 5 kg 40%iges Formaldehyd und 300 g Schwefelsäure von 66° Bé und bringt dann die Seide in einen Autoklaven aus Kupfer, der innen mit Leinwand ausgeschlagen ist, damit die Fäden den Metall nicht berühren, man bedeckt hierauf die Seide mit etwa dem fünffachen Gewicht Acetonlösung. Nach dem Verschließen des Autoklaven erhitzt man mit Hilfe von Dampf oder warmem Wasser die sich in einem doppelten Boden befindlich. Der Autoklav ist mit den nötigen Sicherheitsvorrichtungen (Manometer, Ventil etc.) versehen, mittels eines Thermometers kann man die Temperatur im Innern ablesen. Man erhitzt gewöhnlich 6 bis 8 Stunden auf 60° C, läßt dann erkalten und öffnet den Autoklaven. Das gebrauchte Aceton entfernt man zunächst durch Pumpen in einer Presse, dann durch Trocknen in einem geschlossenen Behälter, von wo die Acetondämpfe abgesaugt und in Schlangen kondensiert werden. Das überschüssige Acetonbad wird durch Zusatz von Aceton, Formaldehyd und Schwefelsäure wieder auf ein ein-

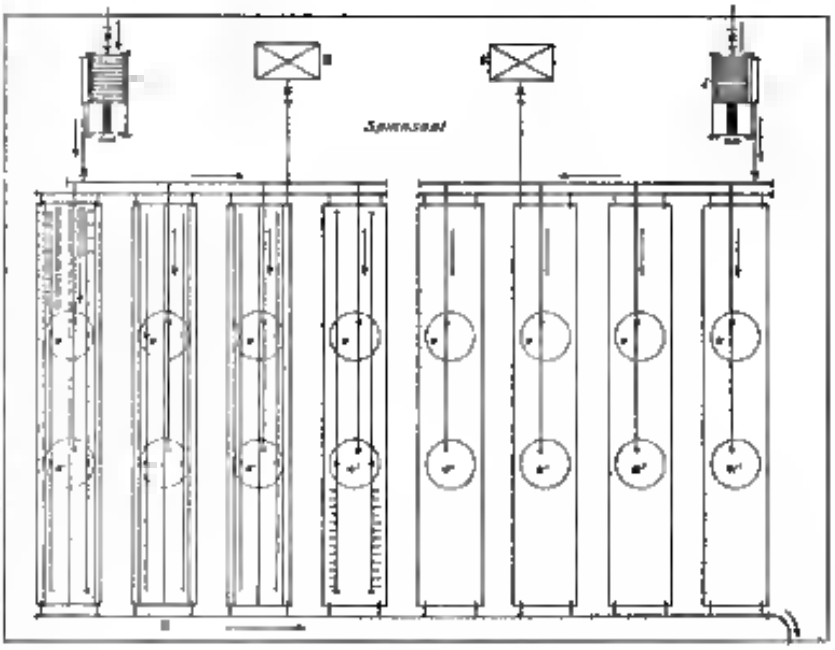


Fig. 12. Spinnsaal.
Die Viskose gelangt zunächst in die Vorbehandlungsgefäße W W' von da in den Spinnvorrichtungen, die in zwei Reihen angeordnet sind. Behälter A A sind für die Gerinnungsflüssigkeiten, welche nach Verwendung durch Leitung r zur Regenerierung gelangen.

ergänzbares Volumen und die entsprechende Zusammensetzung gebracht, nach einiger Zeit wird es aber unverwendbar zum Sitzenoxieren, da das Aceton Wasser absorbiert. Man muß daher destillieren und rektifizieren, indem man den bei 56 bis 58° C übergehenden Teil sammelt und das so gewonnene Aceton zur Herstellung frischer Bäder verwendet. — Die getrockneten Fäden werden gewaschen, gereift etc., wie bei a beschrieben.

In vorstehenden Figuren 11 und 12 ist die ganze Einrichtung einer Fabrik zur Herstellung von Alkalicellulose, Viskose und Viskosenseide schematisch wiedergegeben.

(Schluß folgt.)

Referate.

Hinrichsen und Kindscher: Die Bromidbestimmung des Kautschuks nach Höhnemann. (Chemiker-Zeitung XXXVI, Jahrg. Nr. 25, S. 227—216 und Nr. 26, S. 230—232.)

Von den direkten Kautschukbestimmungsmethoden für vulkanisierten Materialien erfreut sich in neuester Zeit das von Höhnemann vorgeschlagene Verfahren allgemeiner Anwendung, das auf der Bestimmung des wenigstens Bromierung in der Wärme beruht. Gegen das Höhnemann'sche Verfahren wurden von vielen Seiten Bedenken erhoben, so stellt W. Esch die Tatsache fest, daß die Bromidbestimmungen zur Ermittelung des Kautschukgehaltes von vulkanisierten Materialien ungeeignet seien, geht aber nicht näher auf die Frage ein, warum dies der Fall ist. Diese Lücke soll durch die Untersuchungen von Hinrichsen zum Teil ausgefüllt werden, zu Probematerial dienten folgende Stoffe: 1. Ceylonrohkautschuk, 2. der gleiche Ceylonkautschuk und Schwefel im Amt vulkanisiert, 3. der gleiche Ceylonkautschuk, Schwefel und Ceresin im Amt vulkanisiert, 4. der gleiche Kautschuk, Schwefel, Bleioxyd und Zinkoxyd im Amt vulkanisiert; 5. das Kautschukmaterial von geringerlich zur Untersuchung eingesandten Normalisierungsdrähten. Hinrichsen und Kindscher gelangen nun zu folgenden Fehlerquellen der direkten Kautschukbestimmung als Bromid nach Höhnemann: 1. Die Bromierung ist bei Weichgummiproben schwer zu führen, der Endpunkt der Einwirkung von wässriger Bromlösung ist nicht zu erkennen; 2. das gefällte Bromid enthält stets Brom oder bromhaltige Verbindungen eingeschlossen, die von Höhnemann vorgeschlagene Art des Auswaschens ist unzureichend; 3. es findet stets Überbromierung statt. Die unter 2 und 3 genannten wichtigsten Fehlerquellen bewirken, daß die Ergebnisse der Höhnemann'schen Kautschukbestimmungen in der Regel viel zu hoch von allen, nur zum Teil werden sie viel der ursprünglichen Höhnemann'schen Arbeitsweise ausgeglichen durch die nach der entgegengesetzten Richtung wirkende, bereits früher aufgedeckte Fehlerquelle; 4. daß bei der Zersetzung des Bromids mit Salpetersäure in Gegenwart von Silbersulfat Bromverluste eintreten; 5. die Bestimmung der freien Schwefels im wässrigen Filtrat vom Bromniederschlag im unzureichend, da stets merkliche Mengen von gebundenem Schwefel fortoxydiert werden und dadurch ebenfalls in die wässrige Lösung übergehen; 6. der Gehalt an Vulcanisationsschwefel im Bromid wird stets zu niedrig gefunden; 7. die theoretischen Spekulationen Höhnemann betreffs Unterscheidung von unvulkanisiertem Kautschuk, Mono- und Disulfid im vulkanisierten Material entbehren vorläufig jeder experimentell beweiskräftigen Unterlage. Auf Grund ihrer Versuche schließen sie in Übereinstimmung mit Bunge, daß die Höhnemann'sche Arbeitsweise zur unmittelbaren Kautschukbestimmung in vulkanisierten Kautschukmaterialien unerreichbar ist. Dr. R. Ditmar.

Spence, D., und Scott, J. H.: Beiträge zur Chemie des Kautschuks III. Zur Chemie des Vulkanisations II. (Kol. Zeitschr. 9, 300.)

In ihrer früheren Veröffentlichung (s. Referat Kunststoffe 1, 8)

Digitized by Google

336) waren die Verfasser zu folgenden Schlüssen gelangt: Der gebundene Vulkanisationsschwefel ist chemisch gebunden und nicht adsorbiert; Adsorption ist dagegen für einen Teil des sogenannten freien Schwefels anzunehmen; sie bildet wahrscheinlich die Vorstufe der chemischen Bindung. Von den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten sieben Versuchen sollen der erste und zweite die Gleichgewichtserscheinungen verdeutlichen, die zwischen dem im Kautschuk absorbierten und dem in Aceton gelösten Schwefel stattzufinden scheinen. Der dritte Versuch zeigt den Unterschied im Verlauf der Kurve, der bei der Extraktion der wirklich freien und der von absorbierten Schwefels zu bemerken ist. Versuch 4 und 5 hatten den Einfluß der Vulkanisationsbedingungen auf die Extraktion zum Gegenstand; beim sechsten wurde die gleiche Mischung wie bei 4 und 5 unvulkanisiert extrahiert. Daß die hier erhaltene Kurve nicht linear ist, wird durch mechanische Behinderung der Extraktion wahrscheinlich; für die Extraktion des vulkanisierten Materials wird eine solche daher nicht angenommen. Der letzte Versuch behandelt die Extraktion von Ebonit; die erhaltene Kurve weicht zwar von den bei den Versuchen mit Weichgummi gefundenen merklich ab, doch wird man hier mit weiteren Versuche Klarheit schaffen. Die experimentellen Daten und Ergebnisse sind im Original einzusehen, das sie in sieben Tabellen und vier Figuren anschaulich darstellt. Loewen.

S. H. Higgins: Die Beeinflussung des Gewichts und der Stärke einer Faser durch das Bleichprozeß. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 1288—96. (1911)).

Nach einer Anzahl praktischer Erfahrungen soll ein sorgfältig durchgeführtes Bleichprozeß keinen nennenswerten Einfluß auf die Stärke einer Baumwollfaser ausüben. Zwar hat man in einigen Fällen zu besonderen Zwecken einmal eine Zunahme, dann wieder eine bedeutende Abnahme gefunden. Im allgemeinen ist aber, wie Versuche gezeigt haben, die Stärke der Faser (vorausgesetzt, daß diese rein ist) vor und nach dem Bleichen ohne nennenswerten Unterschied. Eine Beeinträchtigung der Stärke findet nur statt, bei dicken und unreinen Garnen und zwar dadurch, daß diese Verunreinigungen während des Bleichens herausgelöst werden, wodurch natürlich die Struktur des Fadens mehr oder weniger geschädigt und der Faden dadurch geschwächt wird. Aus diesem Grunde zeigt unreine Leinengarn starken Gewichtsverlust nach dem Bleichen, während man nur eine kleine Differenz zwischen gebleichtem und ungebleichtem erkennen läßt. In einer Reihe von Versuchen zeigte sich nun, daß der hauptsächlichste Gewichtsverlust nicht während des Bleichprozesses selbst eintritt, sondern in dem vorausgehenden Kochen. Die feinsten Fabrikate, die zu den Versuchen verwendet wurden, verloren über 2/3 des Gesamtverlustes während der Vorkochens, wie es die folgende Tabelle zeigt:

	Gewicht	Verlust in %
Leinen ungebleicht	92 g	—
Nach dem Einweichen	88,7	3,4
Nach dem Kochen mit Kalk	77,4	16,2
Nach dem Kochen mit Lauge	70,93	23,1
Vollkommen gebleicht	67,47	26,7

Nach diesen Versuchen ist auch zu erwarten, daß sogen. halbgebleichte Garne noch eine Anzahl Verunreinigungen enthält, welche auch ihr höheres Gewicht bedingen. Daß dies wirklich so ist, zeigen Aschebestimmungen, in den verschiedenen Stadien des Bleichprozesses, der gebleichten und von halbgebleichten Faser:

Ungebleichter Leinen	1,24	% Asche
Nach dem Kochen mit Kalk	0,18	„ „
Nach dem Kochen mit Lauge	0,084	„ „
Fertig gebleicht	0,07	„ „
Halbgebleichtes Leinen	0,37	„ „

Die Zahlen zeigen wieder, daß die Beseitigung der verunreinigenden Nichtcellulosen hauptsächlich während der Kochoperationen erfolgt und nicht während des eigentlichen Bleichens. Die aus obigen Versuchen gewonnenen Proben dienten nun zur Bestimmung der Stärke der Faser; es war eine ganze Anzahl Versuche nötig, um richtige Vergleichswerte zu erhalten. Folgende Tabelle gibt einen Ueberblick über die Beanspruchungsfähigkeit der Faser durch Zug nach den verschiedenen Operationen:

	Belastung	
	Probe I	Probe II
Rohgarn	127,4 g	93,4 g
Nach dem Kochen mit Kalk	950	730
Nach dem Kochen mit Lauge	1070	
Nach vollständigem Bleichen	910	710
Abnahme der Festigkeit	26,3%	23,3%

Wie nach dieser Tabelle ersichtlich ist, findet durch das Kochen mit Lauge eine Verstärkung der Faser statt, trotzdem man eigentlich eine Schwächung der Faser durch die Herauslösung der Fremdkörper erwarten sollte. Es findet eben auch während dieser Prozessen ein Dichtewerden des Materials und dadurch ein intensiverer Haften der einzelnen Fasern ineinander statt, wie dies auch früher schon von Hübner und Jopp gefunden wurde. Nach diesen Versuchen besteht also in dem Verhalten von Leinen und Baumwolle in dem Bleichprozeß ein deutlicher Unterschied. Durch den verhältnismäßig hohen Gehalt an Nichtcellulose verliert das Leinen dabei bis zu 30% von seinem ursprünglichen Gewicht, während der Verlust bei Baumwolle höchstens 4% beträgt. Mit dem großen Gewichtsverlust geht natürlich auch eine Abnahme der Festigkeit parallel, die wohl nicht umgangen werden kann, da sie sich hauptsächlich während der dem Bleichen vorausgehenden Kochungen vollzieht, während im Bleichprozeß selbst die Fremdsubstanzen ohne größere Einbuße der Festigkeit von der Faser entfernt werden. Friedr. Martin.

Bücher-Besprechungen.

Handbuch der Chemie und Technologie der Oele und Fette. Chemie, Analyse, Gewinnung und Verarbeitung der Oele, Fette, Wachse und Harze. — In vier Bänden. — Herausgegeben von Dr. L. Ubbelohde und Dr. F. Goldschmidt. Dritter Band: **Chemie, Analyse, Technologie der Fettsäuren, der Glyzerine der Türkischrotöle und der Seifen.** Bearbeitet von Dr. F. Goldschmidt (Breslau). — Verlag von S. Hirzel in Leipzig. — 1910/11. Preis geh. Mk. 44.—, geb. Mk. 50.—.

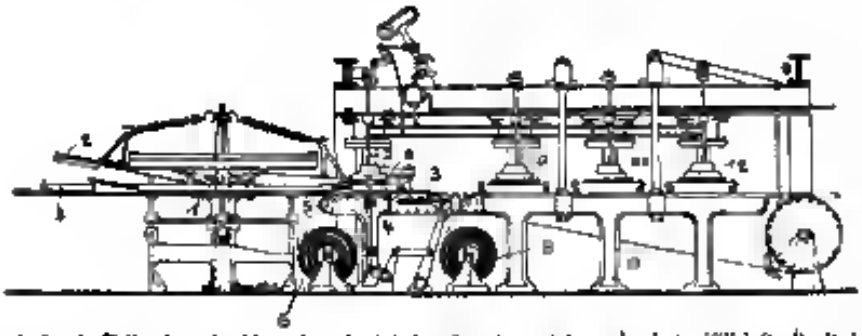
Der dritte Band dieses groß angelegten und unter weitgehender Spezialisierung von hervorragenden Fachleuten aus Wissenschaft und Praxis bearbeiteten Handbuchs enthält die Chemie, Technologie, analytische Betriebskontrolle und wirtschaftliche Entwicklung der zugehörigen Industrien, welche sich mit der Weiterverarbeitung der Fette unter chemischer Veränderung, nämlich Spaltung oder Verseifung befassen. Nach Schilderung der Fettsäureindustrie (einschließlich Kalkverseifung und Glyzeringewinnung aus Unterlauge) wird die Verwendung der bei der Fettspaltung nur gewonnenen Rohglyzerine und ferner die Weiterverarbeitung der Fettsäuren auf Stearin der Stearinkerzen abgehandelt, woran sich Türkischrotölfabrikation und Seifenindustrie schließt. Sehr ausführlich ist dann die eigentliche Seifenindustrie bearbeitet, sowohl nach der wissenschaftlichen wie praktischen Seite. — In einem Schlußabschnitt ist die historische Entwicklung der Industrie der Seifen, der Kerzen und des Glyzerins in den verschiedenen Staaten Berücksichtigung gefunden. — Dieses Standard-Werk der Seifen- und Glyzerinindustrie dürfte sicher auch vielen unserer Leser interessieren. s.

Das soeben erschienene Märzheft des „Tropenpflanzer", Organ des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees, Unter den Linden 42, bringt an erster Stelle einen Aufsatz von Professor Dr. A. Hansen-Soran über die Bestrebungen zur Gespinnstpflanzen-Industrie, in welchem der Verfasser diese Pflanze auf die technische Verwertbarkeit ihrer Fasern einer genauen Untersuchung unterzieht. Im Hinblick auf die günstigen Ergebnisse, welche die vorgenommene Prüfung gibt, dürfte es gerade bei der jetzt allgemein herrschenden Faserrohstoffknappheit angezeigt sein, weitere Kreise von Faserstoffverbrauchern auf dieses wertvolle Material aufmerksam zu machen und weitere Versuche anzuregen. In einem weiteren Artikel „Kunst und Kultur in Ceylon 1911" beleuchtet Ch. Schlingen-Stuttgart/Colombo den heutigen Stand der Kultur und Produktion von Kautschuk, Koka, Chinarinde und Kakao in Ceylon. Moritz Schanz-Chemnitz schildert den Fortgang der brasilianischen Kaffee-Valorisation und weist darauf hin, daß dieses Riesengeschäft die jetzt nun glücklich verlaufen ist, daß aber das endgültige Ergebnis dieses noch nicht beurteilt werden könne und ganz von den unberechenbaren Ernteerträgen der nächsten Jahre abhänge. Ferner beginnt in dieser Nummer ein größerer Artikel von H. J. Ludwig-Cordoba „Zwanzig Jahre deutscher Kolonisationsarbeit und die Kaffeekultur im Soconusco" in Mexiko. Dreiviertel der dortigen Kaffeepflanzungen befinden sich in deutschen Händen oder unter deutscher Leitung und die Erfolge die unsere Landsleute dort in Kolonisations- und Zivilisationsarbeit erzielt haben, sind bewunderungswürdig und musterhaft. Ferner enthält die Nummer eine Reihe kleinerer Abhandlungen wie über den Stand des Baumwollbaues in den Schutzgebieten, über die in Peru kultivierte birnartige Quinua-Frucht (Polygonum weinmannianum), über Manihot-Kautschuk, Ostafrikanische Mangrovenrinde als Gerbemittel, sowie eine Menge kleinerer Mitteilungen über Baumwolle, Kautschuk etc. und demographische Angaben.

Patent-Bericht.

Belagstoffe. Linoleum. Wandstoff. (Patentklasse 8.)

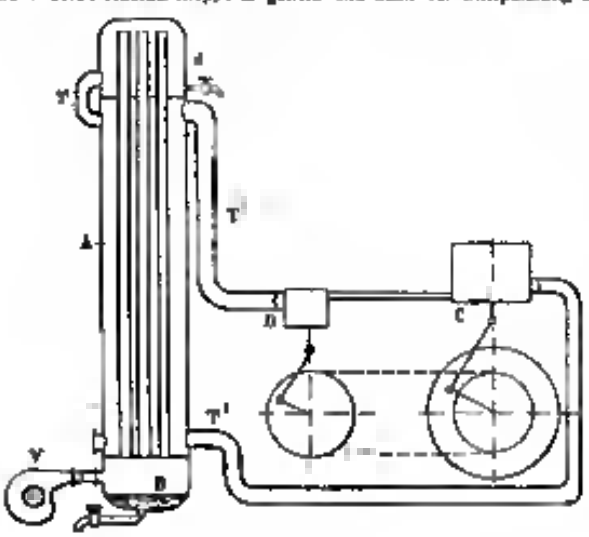
Angemeldetes Patent Nr. 1061607. **John Weigel in Glasgow. Maschine zur Herstellung von Inlaidlinoleum.** Das Grundmaterial wird über eine Matrize geführt, darauf eine auf einer dünnen Stahlplatte mit Aussparungen entsprechend den Mattenöffnungen liegende zweite unfarbige Linoleumschicht aufgelegt und nunmehr werden mittels einer zu der Matrize passenden Patrize Teile der oberen Linoleumschicht in das Grundmaterial eingepreßt, um dem dabei eine entsprechende Menge Material nach unten herausgedrückt wird. Zur Ausübung dieses Verfahrens besitzt die Maschine einen Drehtisch 1, auf den mehrere Patrizen 2 angeordnet sind, die nacheinander an dem Tische (links in der Figur) angehoben, am gegenüberliegenden Ende dagegen wieder gesenkt werden. Unter den Patrizen liegen die Stahlplatten 3, auf welche die farbige Belagmasse aufgebracht wird. Der Tisch ragt über ein Gestell 4 hinweg, an dem die an den Platten 3 passende Matrize befestigt ist. Ueber diese wird das Grundmaterial 5 geführt, das auf von Rolle 6 abwickelt. Ist eine Platte 3 mit der unter ihr auf der Platte 4 liegenden Masse über die Matrize gebracht, dann wird der Druck auszuführen gesenkt und das erwähnte Hineinpressen der Belagmasse ausgeführt. Nach dem Aufsetzen des Preßkolbens bewegt sich ein Messer zwischen Matrize und Grundmaterial hindurch, um etwa



anhaftende Teile abzuschneiden, darauf wird das Grundmaterial um einen gewissen Betrag angezogen, während durch Tiefdrehung des Tisches I eine neue Patrize usw. über Gestell I geführt wird. Von Rolle d wird der Untergrundstoff zugeführt. Zum Transportieren des Linoleums dient ein endloses Band 9 das mit scharfen Spitzenenden versehene Bolzenmittel, die in das Material eindringen, versehen ist und absatzweise bewegt wird. Zur Anordnung weiterer Muster sind noch einige Pressen 10, 11, 12 auf dem Gestell I beseitigt, die ebenso wie die beschriebene Presse verschiebbar angeordnet sind und denen das farbige Material seitlich, in Richtung senkrecht zur Bewegung des Förderbandes 9 zugeführt wird. H.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

Französisches Patent 425992 vom 20. 4. 1910. Société Industrielle Société anonyme pour l'étude et l'application des Procédés Georges Claude. Verbesserungen in der Wiedergewinnung mit flüchtigen Flüssigkeiten mischbarer Dämpfe. In dem französischen Patent 397 91 ist ein Verfahren zur Wiedergewinnung des Dampfes flüchtiger Lösungsmittel beschrieben, die mit großen Mengen Luft vermischt sind. Im wesentlichen besteht das Verfahren darin, daß die zu behandelnde Luft komprimiert und in einem Austauschapparat nach oben geleitet wird, wobei sie allmählich fallenden Temperaturen ausgesetzt wird. Die kondensierten Dämpfe fließen nach unten, ohne daß Gefahr des Einfrierens besteht und die aus Dämpfen befreite Luft geht in einen Motor, wo sie entspannt und gekühlt wird. So geht dann in einem zweiten Austauschapparat von oben nach unten und erzeugt in diesem die notwendigen Temperaturabfälle. Man kann aus a den in Betracht kommenden Industrien eine geringere Verdünnung der Dämpfe erreichen und bei höherem Gehalt der Dämpfe deren Explosionsgrenze überschreiten. Dann kann das oben geschilderte Verfahren in folgender Weise ausgeführt werden. Die zu behandelnde Luft wird in dem Austauschapparat nach oben geleitet und dabei fallenden Temperaturen ausgesetzt, sodaß die ganze Menge des Dämpfe von Wasser, Alkohol und Aether als Flüssigkeit entfernt wird. Diese Luft wird jedoch nicht komprimiert, sondern durch einen saugenden Ventilator in Zirkulation versetzt. Sie muß also durch eine Kältequelle gekühlt werden, die am dritten Ende des Austauschapparates wirkt. Dies ist die allgemeine Idee des neuen Verfahrens, aus dem einige Ausführungsformen näher beschrieben werden. Soll die Temperatur am Schluß —80 bis —100° erreichen, wie es bei Aether nötig ist, so dient als Kältemittel nur komprimierte Luft in Betracht. Es handelt sich dann um einen Hilfskreislauf komprimierter und danach entspannter Luft. Diese komprimierte Hilfsluft kann aus ihrer Entspannung in einen besonderen Austauschapparat gehen, und nach der Entspannung auf das kalte Ende des Austauschapparates für die behandelte Luft wirken, um da die Temperaturabfälle zu erzeugen. Schließlich kann sie in den Hilfsaustauschapparat zurückgehen im umgekehrten Sinne wie die dampfhaltige Luft. In einigen Fällen läßt sich diese Komplikation umgehen. Bei hohem Gehalt an Dämpfen ist die Kältequalität des Kühlweges der zu behandelnden Luft viel größer als die des Erhitzungsweges, da der erstere immer die Verflüssigung der Dämpfe bewirkt. Will man bei der Entspannung einen so starken Temperaturabfall erzielen, daß die Hilfsluft mit einem Schlage von der Temperatur der umgebenden Luft auf das Minimum gekühlt wird, so genügt es, die komprimierte Hilfsluft direkt in den Entspanner zu schicken und die entspannte Luft gemischt mit dampfhaltiger Luft in die Kühlleitung des Austauschapparates gehen zu lassen. Die durch die Kondensation des Flüssigkeit entwickelte Wärme genügt, um die ganze Luft der Kühlleitung zu erhitzen und so einen besonderen Austauschapparat da ganze Kälte der Entspannung auszunutzen. In der Zeichnung bedeutet A den Austauschapparat, den die zu behandelnde Luft von unten nach oben in den Röhren durchstreicht. Die Luft wird durch den Ventilator V in Bewegung gesetzt, die kondensierten Dämpfe sammeln sich als Flüssigkeit in S an. Was tropfenförmig entweicht, wird in dem Reinigungsapparat N zurückgehalten. Die aus Dämpfen befreite Luft geht durch T von oben nach unten in den Austauschapparat und mischt sich mit der entspannten und kalt durch T1 zugeführten Hilfsluft. Die Hilfsluft, die hauptsächlich durch T2 aufgenommen wird, tritt unten in dem Austauschapparat aus, wird in C komprimiert und in D entspannt. Die wiedergewonnene Energie wird hauptsächlich dem Kompressor wieder zugeführt. Die Erzeugung der Kälte durch einmalige Entspannung auf die Minimaltemperatur wird ziemlich dastehen. Billiger arbeitet man, wenn man die Hilfsluft in zwei Teile teilt und den einen verhältnismäßig stark komprimiert, etwa auf 12 Atmosphären und durch Entspannung Temperaturen von ungefähr —100° erzeugt und damit den oberen Teil der Rückleitung des Austauschapparates versorgt. Den anderen Teil komprimiert man nur auf etwa 3 Atmosphären, entspannt ihn und läßt ihn mit einer Temperatur von ungefähr —30° in das untere Drittel der Rückleitung des Austauschapparates eintreten. Dieser zweite Teil liefert beinahe die Kosten für die Kälteerzeugung, ist die Kondensation der wenigst flüchtigen Bestandteile der zu behandelnden Luft. S.

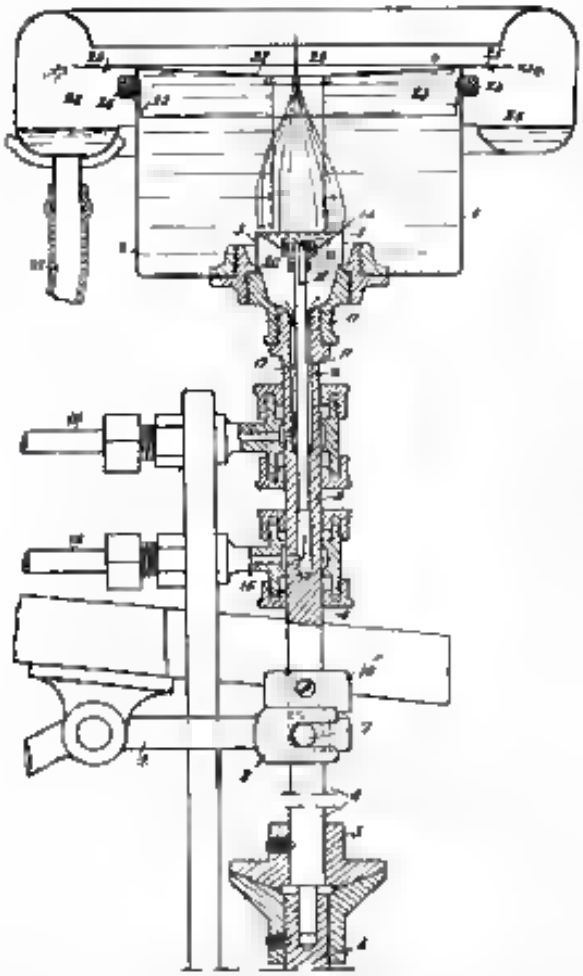


Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. P. 239471 vom 1. 4. 1910. Société des Cellulose aux Plaisances de Lyon, Verfahren zur Herstellung von Glanzstoffen aus Kolloidium o. dgl. enthaltenden Erzeugnissen, durch Stoffe aus gandgebenden Flüssigkeit, wie Milch, Öl o. dgl. Das seit einiger Zeit unter dem Namen „Ekatine" in den Handel gebrachte Erzeugnis ein glänzender Stoff, der einfach aus einer Kolloidumhaut besteht, die aus Baumwollstaub gewonnen und durch Desinfizieren unverbrennbar gemacht ist, weist den Uebelstand auf, daß es sich, da es weder Kette noch Einschlag besitzt, der Nähnadel gegenüber nicht widerstandsfähig zeigt. Wird nur ein geringer Zug auf die Fäden, in denen der Stoff genäht wird, ausgeübt, so schlitzt und reißt die Ekatine. Nach der Erfindung wird dieser Mißstand dadurch behoben, daß dem Ekatinestoff ein Stoff oder ein Gewebe in der Weise einverleibt wird, daß es sich mit der Ekatine während der Herstellung und auch nachher vollkommen verbindet. Zu diesem Zwecke stellt man in bekannter Weise ein Häutchen aus Zelluloseester in der Weise her, daß man auf einer polierten Oberfläche eine regelmäßig ausgebreitete Schicht einer Lösung des betreffenden Zelluloseesters verdampft. Das so gewonnene Häutchen wird durch ein Lösungsmittel oberflächlich erweicht und der Verstärkungsstoff wie Mull, Tüll oder dergl. wird in die erweichte Schicht eingebettet. Dabei bleibt die Ekatine mit der Seite, die später als Schaufläche dient, mit der polierten Auftragfläche verbunden. Dadurch wird der Hauptglanz der Schaufläche mit Sicherheit aufrechterhalten. Die verstärkte Ekatine wird nach ihrer Ablösung von der Fläche und falls eine solche erforderlich, nach der Desinfektion einem Bleichprozeß unterworfen, gefärbt, in beliebige Formen geschnitten, eventuell gepreßt, gaufriert oder gekocht usw. R.

Französisches Patent 431081 vom 26. 6. 11. Ch. C. Lauriston. Spinnvorrichtung zur Herstellung geschmolzener künstlicher Fäden. Bei der neuen Vorrichtung dreht sich die die Viskose oder eine andere zu versponnende Flüssigkeit aufnehmende Bodenplatte mit derselben Geschwindigkeit und in demselben Sinne wie das mit der Fällungsflüssigkeit gefüllte Gefäß, welches die aus der Spinndüse austretenden Fäden durchlaufen müssen. Die Fällflüssigkeit ist auf diese Weise den aus der Spinndüse austretenden Flüssigkeitsteilchen gegenüber bewegungslos, erreicht sicher alle Teile der Flüssigkeitsteilchen in dem Maße, wie diese sich bilden und wirkt auf die Fäden ebenso stark ein, als wenn die Spinndüse leer wäre. Die Fällflüssigkeit wird dauernd zugeführt und gelangt in das aufnehmende Gefäß von der Mitte der Spinndüse aus. Durch Zentrifugalkraft getrieben verteilt sie sich über alle Flüssigkeitsteilchen bei ihrem Austritt aus der Spinndüse. Die Spinnvorrichtung dient als das drehbare

Google

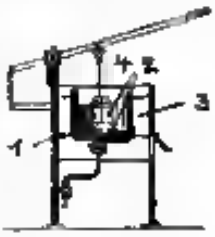


Welle b die mittels der Reibungskegeln 3 mit der rotierenden Welle A gekuppelt werden kann. Ein- und Ausrücken erfolgt mittels des Hebels 4 und der Gabel 5, die an dem Stift 7 angreift. Die Welle 1 ist in ihrem oberen Teil mit einer Längsbohrung versehen, an ihrem oberen Ende trägt sie die Spindelkopf 8 und das Gefäß 9 für die Flüssigkeit 6. Die Flüssigkeit wird aus der Leitung 10 aus durch das Ende Rohr 12 dem Innern der Spindelkopf zugeführt. Die Spinnöffnungen liegen in einem Kreise und werden durch Löcher 14 gebildet. Die zu versponnende Flüssigkeit wird von der Leitung 14 über die Bohrung 17 zu den Spinnöffnungen geleitet, die Flüssigkeit tritt durch Öffnungen aus, die konzentrisch zu den Löchern 14 angeordnet sind. Das Gefäß 6 hat einen abnehmbaren Deckel 21, der in der Mitte ein Loch 22 hat, welches kleiner als die Spindelkopf ist und zum Durchtritt des Fadenbündels dient. Der innere Rand des Deckels schließt durch eine Gummidichtung dicht an der Wand des Gefäßes 6, der äußere Rand 25 hat einen Ueberlauf nach dem äußeren Gefäß 26 oder nach einem Ablauf, der sich um 6 herumzieht und durch das Rohr 27 mit dem Behälter für die Flüssigkeit in Verbindung steht. Gearbeitet wird in folgender Weise. Während Spindelkopf und Gefäß 1 sich nicht drehen, läßt man Viskose durch die Löcher 14 austreten und Fällflüssigkeit durch die Öffnung 22 nach 1 fließen. Es bildet sich in 1 ein Fadenbündel, das der Arbeiter durch die Öffnung 22 des Deckels 21 herzieht und auf die Spule wickelt. Nach Aufsetzen des Deckels 21 auf die Dichtung 21 ingelegt sind die aus der Öffnung 21 austretende Fällflüssigkeit in den äußeren äußeren Behälter 21 und gehen zum Gefäß für die Fällflüssigkeit zurück. In diesem Augenblick kuppelt man 1 und 3 und die Spindelkopf sowie das Gefäß 6 beginnen sich mit derselben Geschwindigkeit zu drehen. Die Fällflüssigkeit befindet sich an den aus den Löchern 14 austretenden Viskosefäden gegenüber in Ruhe, streicht sie gleichmäßig während ihres Ganges von der Mitte der Spindelkopf an in der Peripherie und zum Niveau der Spindelkopf nach der Öffnung 22. Diese innige Berührung der Fällflüssigkeit mit den Viskosefäden ist zur Bildung der Fäden, ehe sie nach 22 gelangen, sehr nützlich. S.

Amerikanisches Patent 1044232 vom 26. 11. 1911. D. Kertyhowski. **Herstellung künstlicher Borsten.** Das Patent entspricht dem französischen Patent 421120, vergl. Kunststoffe 6. Jahrgang, Nr. 17, Seite 159. S.

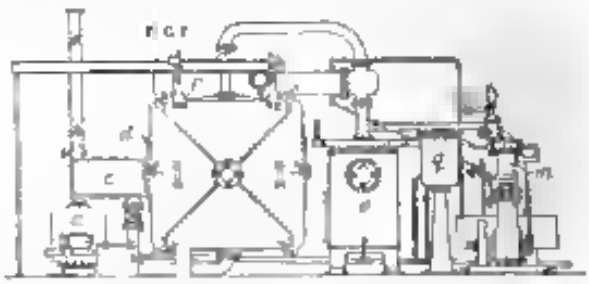
Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 38h und h)

Französisches Patent Nr. 431866. Firma E. Gerspacher in Gentersbach. **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Mustern auf Zelluloidröhren.** Das Zelluloidrohr wird in eine zweiteilige Form 1 gebracht, die durch Ringe 2 geschlossen wird und entsprechend dem herzustellenden Muster graviert ist. In einem Heißwasserbad für 4 der zweiten Gußformen erhitzt wird, wird die Form so weit erwärmt, daß das Zelluloid plastisch wird. Hierauf preßt man die Rohrwandungen mittels eines in das Rohr eingeführten konischen Dornes 1 gegen die Formwandungen so daß sich das Muster einprägt. Nach dem Abkühlen der Form wird der Dorn 4 herausgezogen und die Form geöffnet. H.

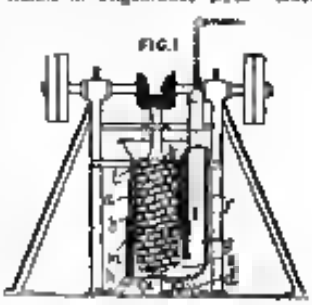


Schweizerisches Patent Nr. 12147. Medizinische Anstalt Sanitas AG. in Ludwigshafen a. Rh. (Deutschland). **Verfahren zur Darstellung einer hautschonenden Substanz.** Man erwärmt Isopren [illegible] in Gegenwart eines Verharzungsmittels oder einer alkalisch wirkenden Substanz (alkoholische Natronlauge). K.

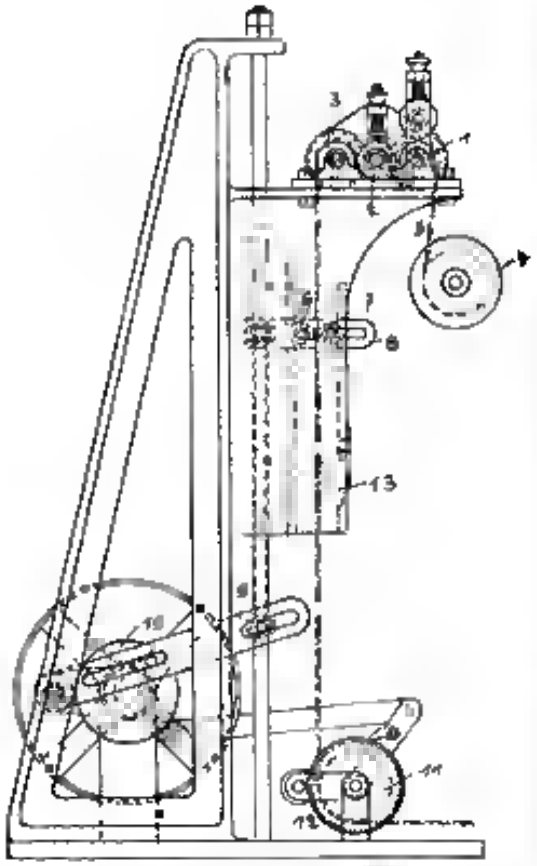
Brit. Patent Nr. 21634 v. J. 1910. Jean Simon De Costa in Sao [illegible] (Brasilien) und Robert Sudge in Castleton (Lancaster). **Verfahren und Vorrichtung zum Räuchern und Trocknen von Kautschukfellen.** Die Kautschukfelle werden in einem Vakuumtrockenkanal rasch getrocknet, in den Rauch aus einem Räucherofen eingeleitet wird. Der Kautschuk wird dann während des Trocknens einer Räucherung unterworfen. Der Rauch aus dem Ofen a strömt durch einen Kühler a und tritt sodann von unten in den Trockenschrank A ein. In diesem sind die Kautschukfelle in der üblichen Weise auf Holzplatten angeordnet. Luft und Rauch, sowie kein sich bildender Wasserdampf saugt die Dampfpumpe m beständig ab. Im Oberflächenkondensator p wird der Dampf niedergeschlagen und sammelt sich im Auffalbehälter n. Der Abdampf der Maschine wird zur Heizung benutzt, nachdem er den Oelabscheider l passiert hat. H.



Brit. Patent Nr. 22201 v. J. 1910. L. Naraggara in London. **Maschine zum Gewinnen von Kautschuk aus Pflanzenteilen sowie zum Reinigen.** Maschine zum Kugelformen von Kautschuk, in einem kegelförmigen Gehäuse mit schraubenförmigen Nuten b läuft ein Mühlkörper m auf dem schraubenförmige Rippen l und Zähne n angeordnet sind. Oben wird Wasser in das Gehäuse eingelassen, das unten durch Hähne A und A1 wieder abfließen kann. Der Kautschuk oder die Pflanzenteile bringt man in den mittleren Kanal f, aus dem sie unter der Wirkung des Gewichts k durch Öffnungen n in das Gehäuse eintreten. In diesem werden sie allmählich nach oben befördert und hierbei von den Unreinigkeiten befreit. Das Gehäuse a kann noch von einem Heiz- oder Kühlmantel umgeben und an Stelle der Gewichtsfüllung eine Schneckenanordnung sein. Zum Kugelbilden werden die Hähne d d1 geschlossen, darauf wird die Kugel ermittelt in das Gehäuse geführt, der Mühlkörper in Umdrehung versetzt und die Kautschukmilch durch Kanal f eingelassen. H.

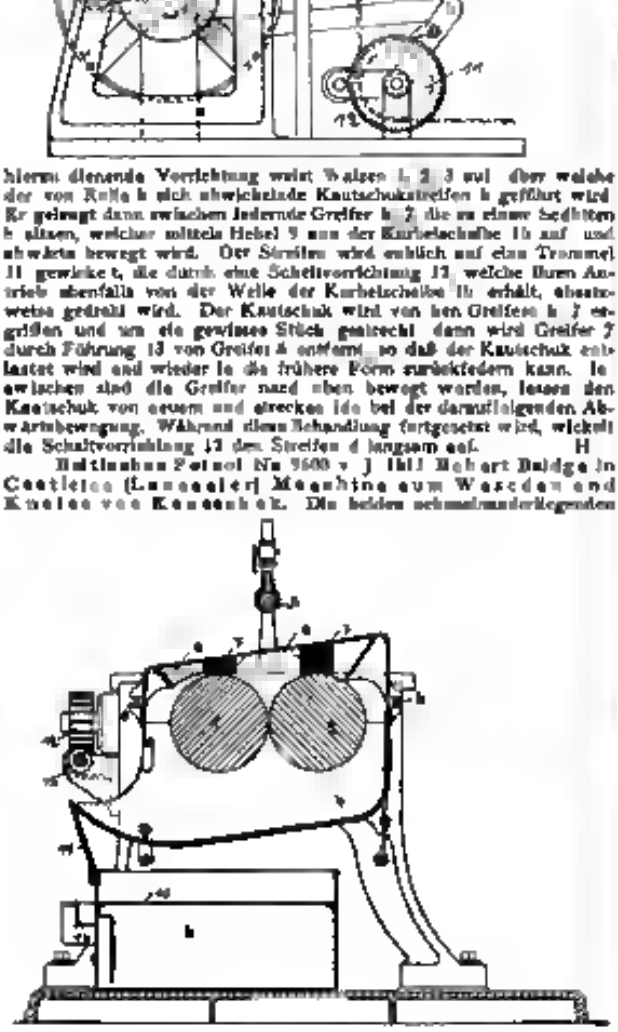


Brit. Patent Nr. 4197 v. J. 1911. Charles James Bonner in Kingsmead (Cheshire) und Kenneth Alexander Glasgowe in Old Trafford bei Manchester. **Verfahren und Vorrichtung zum Flechten.** Flechten oder Mischungen Kautschuk wiederzerstellig zu machen. Hutten, Fäden, Bänder oder ähnliche Gegenstände aus Kautschuk sollen ohne Vulkanisation dadurch widerstandsfähig gemacht werden, daß sie abwechselnd gedreht und entlastet werden; beides soll sehr schnell erfolgen. Die



hierzu dienende Vorrichtung weist Walzen 1, 2, 3 auf, über welche der von Rolle 4 sich abwickelnde Kautschukstreifen 5 geführt wird. Er gelangt dann zwischen lockernde Greifer 6, 7, die zu einer Sechsteilung 8 sitzen, welche mittels Hebel 9 aus der Kurbelscheibe 10 auf- und abwärts bewegt wird. Der Streifen wird endlich auf einen Trommel 11 gewickelt, die durch eine Schaltvorrichtung 12, welche ihren Antrieb ebenfalls von der Welle der Kurbelscheibe 10 erhält, absatzweise gedreht wird. Der Kautschuk wird von den Greifern 6, 7 ergriffen und um die gewünschte Stück gestreckt, dann wird Greifer 7 durch Führung 13 von Greifer 6 entfernt, so daß der Kautschuk entlastet wird und wieder in die frühere Form zurückfedern kann. In zwischen sind die Greifer nach oben bewegt worden, lassen den Kautschuk von neuem und strecken ihn bei der darauffolgenden Abwärtsbewegung. Während dieser Behandlung fortgesetzt wird, wickelt die Schaltvorrichtung 12 den Streifen 4 langsam auf. H

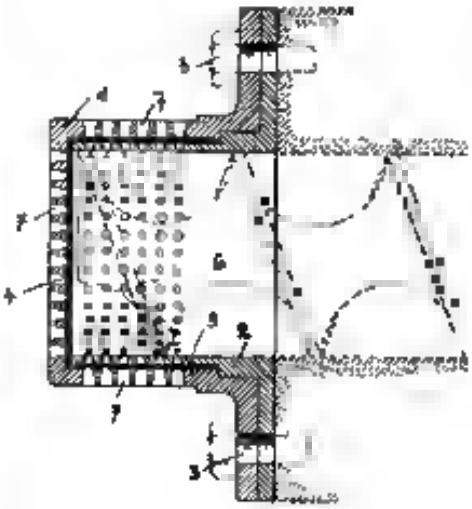
Britisches Patent Nr. 9500 v. J. 1911. Robert Baldge in Castleton (Lancaster). Maschine zum Waschen und Kneten von Kautschuk. Die beiden nebeneinanderliegenden



Walzen 1 und 2 werden von zwei zusammenpassenden Gehäusen 3 und 4 umgeben. In dem Gehäuse 3 ist eine Oeffnung 5 vorgesehen, durch die der Kautschuk zwischen die Walzen gegeben wird. Oberhalb dieser Oeffnung befindet sich das Spritzrohr 6 mit Löchern oder einem verstellbaren Längsschlitz, aus dem das Waschwasser austritt. Ueber den Walzen sind in Kammern im Gehäuse 3 Körper 7 aus porösem Stoff angebracht, welche aus den Walzenlagern austretendes Oel aufnehmen, sodaß es nicht an dem Kautschuk gelangen kann. Das untere Gehäuse 4 ist oben mit einem erweiterten Rand versehen, in den das Gehäuse 3 genau passt, so daß Wasser zwischen beiden nicht aus der Maschine herausstreten kann. Durch Schrauben 8 kann das Gehäuse 4 genau eingestellt werden. Der Boden des Gehäuses 4 ist durchlöchert, das abfließende Wasser gelangt mit den Verunreinigungen usw. in einen Trog 9, der durch Sieb 10 in zwei Teile geteilt ist. Der untere trägt einen Ueberlauf 14, aus dem das Wasser aus Trog 9 nur von unten ablaufen kann, so daß etwa in den Trog geratene Kautschukteilchen zurückgehalten werden. Zwischen Gehäuse 4 und Trog 9 sitzt eine leicht abnehmbare Platte 11, die das Herausspritzen von Wasser verhindert. Die Einstellung der Walzen erfolgt mittels Schrauben, die durch Schneckenrad 12 und Schnecken 13 gedreht werden. Die im Walzengestell eisernen Muttern der Stellschrauben können leicht ausgewechselt werden. H

Britisches Patent Nr. 17125/1911. Firma W. Riesfeld Nachf. in Hamburg. Apparat zum Reinigen von Kautschuk. Zwischen dem Sieb am Ende der Vorrichtung und den im Innern des Apparates rotierenden Messern ist eine Platte vorgesehen, die verhindern soll, daß Stücke von Kautschuk in die Sieböffnungen gedrückt werden. E.

Amerikanisches Patent Nr. 1007516. James W. Weil in Bridgeport (Connecticut). Kopf für Pressen zum Reinigen von Kautschukmasse. Der Pressenkopf besteht aus zwei Teilen 1 und 2, die durch die gleichen Schrauben 3 an der Presse



befestigt werden. Zwischen beiden sind die Siebe 5 und 6 angeordnet. Die zu reinigende Kautschukmasse wird mittels der Schnecke 4 durch die Siebe 5 und 6 hindurchgepreßt und tritt aus den Löchern 7 heraus, während Fremdkörper durch die Siebe zurückgehalten werden. Zur Entfernung dieser kann der Pressenkopf leicht abgenommen und in seine Teile zerlegt werden. H

Wirtschaftliche Rundschau.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen im Jahre 1911 und den Vorjahren. Im abgelaufenen Geschäftsjahre hat sich die bereits im Jahre 1910 eingetretene Steigerung der Umsätze weiter vermehrt. Diese Tatsache trifft für fast alle Industriezweige zu. Auf der anderen Seite ist aber festzustellen, daß trotz des steigenden Umsatzes der Geschäftsgewinn im Jahre 1911 verhältnismäßig kleiner gewesen ist, als in vorigen Jahren. In erster Linie ist dieser Rückgang der finanziellen Erfolgen auf die gesteigerten Preise für die Rohstoffe sowie auf die erhöhten Ausgaben für Löhne zurückzuführen, wohingegen es sich auf der anderen Seite nicht immer ermöglichen läßt, die Verkaufspreise für die fertigen Fabrikate entsprechend zu erhöhen. Leider fehlte es auch im Jahre 1911 nicht an verunglückten Bestrebungen, durch Ausfall am Gewinn unter Zuhilfenahme bedenklicher Mittel wie Preisunterbietungen usw. wieder auszugleichen. Vielleicht noch mehr als die Unsicherheit der politischen Weltlage hat die Teuerung der Lebensmittel auf den Warenumsatz einen unliebsamen Einfluß ausgeübt. Dies gilt nicht nur für den Absatz in

Google

Inlande, sondern zum Teil auch für den Export, da nicht nur Deutschland, sondern auch andere europäische Länder durch die Lebensmittelteuerung stark zu leiden hatten. Es liegt auf der Hand, daß Mehrausgaben, die der Bevölkerung durch die gesteigerte Lebenshaltung auferlegt werden, auf anderen Gebieten zu einer Einschränkung zwingen und daß in solchen Zeiten die Ausgaben für weniger notwendige Anschaffungen auf ein möglichst geringes Maß herabgesetzt werden. Der deutsche Außenhandel datiert im Jahre 1911 in der Einfuhr einen Wert von 9812 Millionen Mark gegen 9306 Millionen Mark im Jahre 1910. Die Ausfuhr bewertete sich im Jahre 1911 auf 8220 Millionen Mark, gegen 7649 Millionen Mark im Vorjahre. Bei einem Gesamtumsatz von 18032 Millionen Mark sind für die deutsche Industrie die handelspolitischen Beziehungen zum Auslande ein Punkt der größten Wichtigkeit, auch für solche Zweige, die am Außenhandel direkt weniger beteiligt sind. Aus den nachstehenden Uebersichten ist zu ersehen, wie sich in den letzten Jahren der deutsche Außenhandel mit den für uns in Frage kommenden Erzeugnissen im einzelnen gestaltet hat. Die Wertangaben verstehen sich in 1000 Mark. Die Angabe 00 bei den Werten bedeutet Bruchteile von 100000 Mark. Die Wertzahlen für das Jahr 1911 sind in der Einfuhr unter Zugrundelegung der Durchschnittswerte für das Jahr 1910 berechnet worden. Die Durchschnittswerte für das Jahr 1911 werden erst im Laufe des nächsten Monats von dem handelsstatistischen Beirat festgestellt. Die Ausfuhrwerte des Jahres 1911 sind von den Versendern angemeldet worden. Die Gewichtsangaben verstehen sich in Doppelzentner netto. Für das Jahr 1911 lassen sich noch nicht alle Angaben machen, wie für das Jahr 1910. Nach Lage der amtlichen Handelsstatistik lassen sich die Wertangaben bei den einzelnen Erzeugnissen in der Einfuhr und Ausfuhr jetzt nur für die Gesamteinfuhrzahlen und die Gesamtausfuhrzahlen geben.

Bei den Herkunftsländern und den Bestimmungsländern lassen sich zahlenmäßige Angaben zur deutlichen der Gewichte machen und zwar auch nur bei einigen der hauptsächlichsten. Ein Punkt zeigt an, daß die entsprechende Angabe nach Lage unserer amtlichen Handelsstatistik noch nicht gegeben werden kann. Ein Strich bedeutet, daß eine Einfuhr oder Ausfuhr überhaupt nicht stattgefunden hat. Als Land der Herkunft ist das Land anzugeben, in dem die Ware in derjenigen Beschaffenheit erzeugt oder hergestellt ist, in der sie zur Einfuhr gelangt. Als Land der Bestimmung ist dasjenige Land anzumelden, für dessen Gebrauch die Ware bestimmt ist.

Künstliche Seide.

Statistische Nummer 394a. Künstliche Seide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	16533	15694	14443
	Wert	21869	20389	9 665
Davon aus				
Belgien	Dz.	12031	10920	8239
	Wert		19196	12539
Frankreich	Dz.	907	969	779
	Wert		957	1199
Großbritannien	Dz.	238	967	943
	Wert		607	738
Italien	Dz.	319	914	301
	Wert		415	358
Oesterreich-Ungarn	Dz.	1977	1466	2692
	Wert		2538	4038
Schweiz	Dz.	922	1393	1208
	Wert		1901	2513
Ausfuhr im ganzen	Dz.	9170	9629	8319
	Wert	9108	9191	7911
Davon nach				
Belgien	Dz.	346	135	219
	Wert		329	301
Großbritannien	Dz.	386	955	354
	Wert		600	352
Italien	Dz.	989	711	337
	Wert		103	968
Oesterreich-Ungarn	Dz.	962	838	319
	Wert	—	1194	979
Rußland in Europa	Dz.		21	19
	Wert		40	22
Schweiz	Dz.	393	818	998
	Wert		350	318
Britisch-Indien	Dz.		14	14
	Wert		13	22
Japan	Dz.	919	238	485
	Wert		221	400
Brasilien	Dz.		9	11
	Wert		4	19
Mexiko	Dz.		28	6
	Wert		30	11
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	1653	9313	2792
	Wert		3240	3830

Statistische Nummer 394b. Künstliche Seide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, gefärbt (ausgenommen Kunstseidenfäden).

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	279	329	85
	Wert	419	323	145
Davon aus				
Belgien	Dz.		92	13
	Wert		130	29
Frankreich	Dz.	99	66	22
	Wert	—	99	38
Großbritannien	Dz.		9	1
	Wert		19	9
Italien	Dz.		6	3
	Wert		4	3
Oesterreich-Ungarn	Dz.		18	11
	Wert		27	14
Schweiz	Dz.	27	23	30
	Wert		38	41
Ausfuhr im ganzen	Dz.	760	991	1670
	Wert	1155	1938	2796
Davon nach				
Belgien	Dz.		26	23
	Wert		28	31
Dänemark	Dz.	29	39	78
	Wert		43	131
Großbritannien	Dz.		6	4
	Wert		12	14
Italien	Dz.		20	33
	Wert		29	56
Oesterreich-Ungarn	Dz.	180	201	120
	Wert		378	201
Rußland in Europa	Dz.		10	20
	Wert		13	99
Schweden	Dz.		19	99
	Wert		27	33
Schweiz	Dz.	164	163	137
	Wert		274	229
Portugal	Dz.		18	29
	Wert		30	44
Japan	Dz.	—	—	63
	Wert	—	—	113
Brasilien	Dz.		9	9
	Wert		14	8
Mexiko	Dz.		11	9
	Wert		17	16
Kanada	Dz.		13	5
	Wert		20	9
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	919	361	1000
	Wert		620	1638

Statistische Nummer 399. Künstliche Seide, einmal gezwirnt, ungefärbt oder gefärbt.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	12	4	9
	Wert	18	6	9
Davon aus				
Frankreich	Dz.	9	3	6
	Wert	—	3	8
Schweiz	Dz.	9	3	1
	Wert		9	2
Ausfuhr im ganzen	Dz.	200	119	78
	Wert	348	171	148
Davon nach				
Großbritannien	Dz.		1	4
	Wert		4	17
Oesterreich-Ungarn	Dz.	43	65	39
	Wert		98	79
Rußland in Europa	Dz.	41	31	17
	Wert		43	32
Schweiz	Dz.		9	—
	Wert		9	—
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.		9	4
	Wert		9	8

Kampfer

Statistische Nummer 99. Kampfer roh oder gereinigt, Manna (Mannazucker).

Digitized by Google

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	15372	12889	16316
	Wert	3624	4912	3283
Davon aus Großbritannien	Dz.		616	692
	Wert		318	211
Italien	Dz.	313	330	313
	Wert		331	111
China	Dz.		1340	313
	Wert		306	216
Japan	Dz.	14458	11237	14513
	Wert		4059	4636
Ausfuhr im ganzen	Dz.	3531	3109	4846
	Wert	1316	1110	1613
Davon nach Belgien	Dz.		85	63
	Wert		24	11
Dänemark	Dz.		52	66
	Wert		13	16
Finnland	Dz.		30	62
	Wert		11	13
Frankreich	Dz.		78	1386
	Wert		13	353
Großbritannien	Dz.		113	343
	Wert		38	113
Italien	Dz.	189	263	66
	Wert		84	26
Niederlande	Dz.		80	76
	Wert		29	63
Österreich-Ungarn	Dz.		122	161
	Wert		37	32
Rußland in Europa	Dz.	313	326	933
	Wert		353	293
Schweden	Dz.		63	99
	Wert		21	61
Schweiz	Dz.		76	66
	Wert		29	63
Portugal	Dz.		56	66
	Wert		21	13
Spanien	Dz.		180	166
	Wert		63	37
Türkei in Asien	Dz.		53	61
	Wert		13	6
Türkei in Europa	Dz.		28	66
	Wert		9	3
Britisch-Indien	Dz.		32	63
	Wert		11	10
Argentinien	Dz.		66	36
	Wert		28	13
Kolumbien	Dz.		29	66
	Wert		13	
Mexiko	Dz.		113	199
	Wert		44	31
Venezuela	Dz.		30	19
	Wert		16	6
Chile	Dz.		26	13
	Wert		12	3
Brasilien	Dz.		313	152
	Wert		84	44
Cuba	Dz.		27	38
	Wert		11	11
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.		125	116
	Wert		46	37

Zelluloid.

Statistische Nummer 439a. Zellhorn (Zelluloid) und Gegenstände Stoffe wie z. B. Gelatine usw. ungefärbte Stäbe, rohe gezähnelte und gegossene Blätter, Stäbe, Platten, Röhren oder Stäbe

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	3840	3812	4043
	Wert	2182	2367	1813
Davon aus Frankreich	Dz.	1583	1661	1163
	Wert		806	311
Großbritannien	Dz.	1313	1199	136
	Wert		313	313
Italien	Dz.		177	23
	Wert		3	16
Österreich-Ungarn	Dz.	1194	1318	813
	Wert		663	394
Rußland in Europa	Dz.	1137	1029	311
	Wert		137	313
Schweden	Dz.		66	13
	Wert		16	3
Schweiz	Dz.		106	1
	Wert		13	36
Ausfuhr im ganzen	Dz.	23900	338.6	18035
	Wert	3313	13113	3113
Davon nach Belgien	Dz.		79	270
	Wert		33	77
Dänemark	Dz.		16	24
	Wert		6	11
Frankreich	Dz.	3063	1543	1316
	Wert		1080	393
Großbritannien	Dz.	3111	3993	2133
	Wert		890	1122
Italien	Dz.	2501	2563	1776
	Wert		1792	836
Niederlande	Dz.		93	63
	Wert		46	25
Österreich-Ungarn	Dz.	9303	8051	5431
	Wert		3476	2562
Portugal	Dz.		46	37
	Wert		20	13
Rußland in Europa	Dz.	4966	1398	3389
	Wert		1869	1196
Schweden	Dz.		113	61
	Wert		48	31
Schweiz	Dz.	303	[illegible]	741
	Wert		[illegible]	634
Spanien	Dz.		264	617
	Wert		113	96
Türkei in Europa	Dz.		49	30
	Wert		21	13
China	Dz.		616	63
	Wert		91	28
Japan	Dz.	2324	2677	1846
	Wert		1095	360
Argentinien	Dz.		67	38
	Wert		28	26
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.		78	46
	Wert		33	31

6396 Zellhorn (Zelluloid) und Stoffe, wie z. B. Gelatine geschnittene, gefärbte oder in Stoffe oder Wolle in der Gestalt von Platten, Blättern oder Stäben oder in Wolle eingenähter zu gemischten Stoffen zwecks Herstellung Nachahmungen von Elfenbein oder Schildpatt verwendet sind.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	286	337	173
	Wert	161	185	99
Davon aus Frankreich	Dz.		3	3
	Wert		2	2
Großbritannien	Dz.	132	109	136
	Wert		60	12
Österreich-Ungarn	Dz.	86	182	29
	Wert		100	17
Ausfuhr im ganzen	Dz.	6283	5676	4153
	Wert	1690	2837	2080
Davon nach Belgien	Dz.		37	31
	Wert		2	12
Frankreich	Dz.	316	139	175
	Wert		78	86
Großbritannien	Dz.	1063	486	402
	Wert		242	611
Italien	Dz.	273	199	189
	Wert		99	80
Niederlande	Dz.		26	17
	Wert		11	9
Österreich-Ungarn	Dz.	2809	2351	1331
	Wert		1173	872
Rußland in Europa	Dz.	1197	1096	1198
	Wert		841	324
Schweden	Dz.		27	11
	Wert		14	6
Schweiz	Dz.		91	83
	Wert		46	23
Spanien	Dz.		55	20
	Wert		25	12
Japan	Dz.	611	247	205
	Wert		133	126
Argentinien	Dz.		16	116
	Wert		8	73
Kanada	Dz.		36	31
	Wert		13	17

Digitized by Google

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

29b. B. 69476. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen. — Henry Bernstein in Philadelphia. — 11. VII. 10.

39b. A. 20173. Verfahren zum Regenerieren von Kautschukabfällen sowie zur Extraktion von Kautschuk aus kautschukhaltigem Rohmaterial. — Dr. Léon Anstaneuil in Neuilly b. Paris. — 20. X. 11.

38b. G. 34685. Verfahren zur Behandlung von Korkmassen zwecks der Ausdehnung derselben in wasserfreier Atmosphäre. — Gröningsig & Hartmann in Ludwigshafen. — 3. VII. 11.

34b. H. 62909. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder unter Verwendung von Lederabfällen. — Hide Hide Leather Co. in Boston. — 1. I. 10.

12l. F. 32616. Verfahren zur direkten Darstellung von hochkonzentrierter Schwefelsäure. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. — 11. III. 11.

49a. Z. 7102. Verfahren zum Ziehen von Hohlkörpern. — Paul Zierow in Berlin. — 16. I. 11.

55b. S. 33208. Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus harzigem Holze unter Abscheidung von Terpentin und Harz, welche durch Erhitzen des Holzes in einem geschlossenen Kessel ausgeschmolzen werden, worauf durch weitere Erwärmung und Vermischung mit Alkalien der Zellstoff dargestellt wird. — B. F. Schaylan in Rome, Georgia, V. St. A. — 16. IV. 11.

29a. D. 22615. Vorrichtung zum Spinnen kunstlicher Seiden bei welcher die Kuchenbildner gruppenweise auf Hilfsvorrichtungen angeordnet sind. — Maurice Dandoy in Mons, Belg. — 21. XII. 11.

38b. R. 34505. Verfahren zur Konservierung und Schwammmachen von Holz. Zus. z. Anm. R. 31164. — Gesellschaft für Imprägnierung G. m. b. H. Berlin. — 13. XII. 11.

39a. M. 43268. Vorrichtung zum Unterbinden von Wickelfäden mit einer Schicht aus Gummi oder einem ähnlichen Stoff. — James Maude in Stoughton, Norfolk, Mass., V. St. A. — 27. XII. 10.

34b. B. 60937. Verfahren zur Herstellung von für die spätere Imprägnierung geeigneten Massen aus Kondensationsprodukten von Phenolen und Formaldehyd. — Dr. Leo H. Baekeland, Yonkers, New York. — 21. XI. 10.

7b. M. 46535. Vorrichtung für Lacke u. dgl. Flüssigkeiten. — Paul Müller, Jena. — 10. XII. 11.

75d. R. 35151. Verfahren zur Herstellung von Nachbildungen von Kunstgegenständen mit reliefartigen oder glatten, einfarbigen oder bunten Mustern. — Rheinische Kunstplastikfabrik Erich H. in Erkrat. — 5. VI. 11.

39b. S. 34070. Verfahren zur Umwandlung von Kopalen in eine dem natürlichen Bernstein ähnliche Masse. — Hans Anton Spilker, Wien. — 5. VI. 11. Priorität aus der Anmeldung in Österreich vom 5. VI. 10 anerkannt.

39b. G. 35513. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk ähnlichen Substanz. — Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich. — 20. XI. 11.

80a. L. 28533. Herstellung von gewellten Platten aus Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln. — Dr. G. Lustthaler in Berlin. — 21. XI. 06.

60b. Verwertung der Abfälle von Stärkefabrikation. — Deutsche Kultfabrik Gebr. Seidegen, Co. in Potsdam-Babelsberg. — 28. X. 11.

81a. J. 13232. Tube für Klebstoffe, insbesondere für Chloroform-Mastixlösung mit Öffnungsdraht. — E. Imwinkelried in Chemnitz. — 16. XII. 10.

Erteilungen.

18a. 248100. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure und seinen Homologen. — Dr. Léon Anstaneuil in Neuilly b. Paris. — 2. VIII. 10.

29a. 248100. Kunstseiden-Spinnmaschine mit rotierenden Düsenträgern. — La Seta de Rayon Sociedad Anónima, in Barcelona. — 23. X. 10 (21. X. 09).

39a. 245198. Verfahren zur Herstellung von Billardbällen mit Zellstoffumhüllung. — Alonzo Boal in Albany, V. St. A. — 2. X. 01.

39a. 245168. Verfahren zur Herstellung gefüllter gelatinierter Gegenstände, insbesondere Herzen. — Rhigolawerke A. G. in Berlin. — 2. VIII. 10.

39b. 246325. Verfahren zur Herstellung von Linoleum, Linoleum- und dgl. Massen. — Rolf und Handels-Akt.-Ges. in Bremen. — 28. XII. 10.

12l. 246560. Verfahren zur Absorption nitroser Gase. — Salpetersäure-Ind.-Ges. m. b. H. in Gelsenkirchen. — 16. XI. 10.

39a. 246971. Vorrichtung zum Pressen von zerkleinertem vulkanisierten Gummi. — C. L. Willmwenger in Milwell (Engl.). — 1. IX. 10.

39a. 244972. Vorrichtung zur Herstellung hohler Kautschukbälle. — The New Eccles Rubber Works Ltd. in Eccles, Lancaster, Engl. — 20. XII. 10.

Gebrauchsmuster.

11a. 495356. Apparat zum kontinuierlichen Verarbeiten pulver- oder zeigförmiger Stoffe mit Flüssigkeiten, bzw. Auflösung derselben in diesen. — Kurt Faust in Höchst a. M. — 30. I. 11.

75c. 495707. Bestäubungsmaschine für die Spinnwarenfabrikation. — A. Lothmann in Bielefeld. — 5. II. 12.

Österreich.

Aufgebote.

35b. A. 4104/09. Ingenieur M. Bouchotte in Paris. — Verfahren zur Imprägnierung von Hölzern, insbesondere von solchen größerer Länge, bei welchen die Imprägnierflüssigkeit nach dem Behandeln mit Tränkungsflüssigkeit einem höheren Druck ausgesetzt wird und die Flüssigkeit hierauf abgelassen wird, dadurch gekennzeichnet, daß bei stark geneigter bzw. mehr oder weniger aufrechter Stellung des Imprägnierzylinders und des Holzes der Länge nach eingesetzten Hölzer die Imprägnierflüssigkeit von unten her bis zur vollständigen Auffüllung des freien Zylinderraumes wiederholt eingelassen und jedesmal unter starken Druck gesetzt, sodann oben durch Freigabe einer großen Öffnung plötzlich entspannt und nach Schließen der letzteren unten nur teilweise abgesaugt wird, um über den oberen Enden der Hölzer eine Luftverdünnung zu erzeugen, so daß unter wiederholtem auf die nach derselben Seite der Hölzer ausgeübten einseitig saugenden Wirkung der Luftverdünnung und der einseitig fortreißenden Wirkung der entspannten Flüssigkeit eine schrittweise Verschiebung des sich in den Hölzern bildenden Saftgasepolsters nach den oberen Enden der Hölzer hin erfolgt. — 21. VII. 09.

35d. A. 4019/11. Höflich & Co. in Niedermeiß. — Verfahren zum Konservieren von Holz, dadurch gekennzeichnet, daß man die Körper mit Azetonöl, Gemisch von Methylnaphthalin, Phenol, Cresol u. dgl. durchtränkt, wobei der Flüssigkeit nach Bedarf Harze oder ähnliche Stoffe zugesetzt werden können. — 23. V. 11.

36d. A. 4406/11. Dr. Knöbl & Hallas in Wien. — Verfahren zum Konservieren von Holz u. dergl., dadurch gekennzeichnet, daß als Imprägnierungsmittel die löslichen Salze der schwarzen Erdmetalle verwendet werden, welche im Holze in die unlösliche neutrale Fluorid übergeführt werden. — 26. IV. 10.

39b. A. 3772/11. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten durch Polymerisation von Isopren und seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation unter Zusatz sehr geringer Mengen von Schwefel bewirkt. — 3. VII. 11. [2. IX. 11.]

39b. A. 3889/11. Dr. A. Bertelsmann in Hirtenberg a. E. — Verfahren zur Darstellung elastischer bituminöser Massen aus Kautschuk nach Stammanmeldung A. 7844/11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verknetung des Kautschuks unter Zusatz eines Härtemittels erfolgt. — 31. III. 11.

39b. A. 6761/11. Dr. E. F. Mathews und E. H. Strange in London. — Verfahren zur ununterbrochenen Destillation von Kautschuk und ähnlichen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder eine Legierung von Gemenge oder Amalgam eines dieser Metalle auf Dipenten oder Isopren, ein Homolog oder Derivat desselben, gegebenenfalls in Gegenwart eines andern Metalles bzw. einer anderen Legierung zur Einwirkung gebracht wird. — 23. X. 11. [29. X. 11.]

39b. A. 1170/11. Albert Schlaffer in Wien. — Verfahren zur Entfernung von Resten von Kautschuk aus Phenol oder Kresolen gemäß Stammanmeldung A. 6196/10, gekennzeichnet durch die Anwendung von Temperaturen unter 50° C. — 8. II. 11.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Lederersatzen (Linoleum), von Kunstharzen, Kaseïn-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Bernard (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Darmstadt), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Darmstadt), Dr. Rudolf Dittmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Heidenberg Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstenmayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Salzburg), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chemiker H. Jantgen (Pawlowski Posad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Lanzberg (Stettin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hannover), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hannover), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.)

und in einem Sonderfachblatt herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. April 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich 1 mal (12 n. 15.) III. Jahrgang. Herausgeber, Prof. Dr. Dr. Dr. Oberstudienrat Dr. Escales-Ing. H. H. Aufgabe M. 20.— 1 Hz. Kabel M. 10. Anzeigen: 40 Pfg. f. d. 1 spaltige Petitzeile. 1 Zusatzheft 1 Reichspfennig Dr. Escales München. Wird nur bei 1. H. Bezug sowie für Bezug an J. F. Lehmann's Verlag, München. Post-Nummer-Nr. 28. | 2. Jahrgang Nr. 7

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Fortschritte in der Herstellung von künstlichem Kautschuk.

Von Diplomingenieur Kurt Gerstner.

Es ist etwa ein Jahr verflossen, seit Löwen[1]) am Ende seines Aufsatzes über künstlichen Kautschuk den Wunsch aussprach, es möchte sich bei der Herstellung von künstlichem Kautschuk der Erfolg schneller einstellen als beim Indigo. Wenn man auch jetzt noch recht verfrüht wäre, muß man künstlichen Kautschuk ein allzu günstiges Horoskop zu stellen, so zeigen die nahezu reichen seit Februar vorigen Jahres erschienenen Patentanmeldungen, Patenterteilungen und sonstigen Veröffentlichungen nicht nur, wie rege auf diesem Gebiete gearbeitet wird, sondern auch daß wir dem Problem wissenschaftlich um ein Stück näher gerückt sind. Daß damit schon mehr viel gewonnen ist, liegt mit in Hand und selbst die, die vor einem Jahre noch einen Wettkampf zwischen künstlichem und Naturkautschuk für ausgeschlossen hielten, müssen nach dem heutigen Stande der Arbeiten doch wohl zugeben, daß der künstliche Kautschuk sich zwar nicht, wie der Indigo, die Welt erobern wird, wohl aber preisdrückend wirken kann.

Nachdem durch Tilden schon und dann ferner durch die Arbeiten von Harries[2]) aber den Naturkautschuk festgestellt war, daß der Kautschukkohlenwasserstoffmolekül durch Depolymerisation in Isopren zerfällt, wurden wie bekannt[3]) von mehreren Seiten zu zeitlich gleicher Zeit Wege entdeckt, auf denen, wie es scheint, noch in technisch leicht durchführbarer Weise eine Polymerisation des Isoprenmoleküls zum Kautschukmolekül gelang. Auch hier wurde im verflossenen Jahre einige neue Methoden entdeckt (siehe unten). Demnach macht die Frage der Polymerisation weniger Schwierigkeiten und es ist nach wie vor der springende Punkt der, wie es möglich sein, das zur Polymerisation nötige Ausgangsmaterial, das Isopren und Verwandte billig genug herzustellen? Isopren und Verwandte! Daß auch Verwandte ähnlich gesprochen, Homologen durch Polymerisation in Kautschukhomologen übergehen, das läßt sich und scheint zu haben, daß man wohl mit ein die wichtigste Bedeutung ansehen. Ja, ohne allzu große Optimisten zu sein, dürfen wir vielleicht gerade zu diesen Homologen besondere Hoffnungen knüpfen, denn Homologe, die sich chemisch gewöhnlich sehr ähnlich verhalten, pflegen oft sehr große physikalische Verschiedenheiten aufzuweisen. Es erscheint daher nicht unmöglich, daß diese Kautschukhomologen Eigenschaften besitzen, welche die Kunst Kautschuks besonders wertvoll machen.

Auf zwei Wegen sucht man hauptsächlich Isopren und ähnliche Stoffe zu gewinnen: 1. indem man Naturprodukte, die das Isoprenmolekül enthalten, zu Isopren abbaut, und 2. indem man das Isoprenmolekül gewissermaßen „aufbaut", d. h. leicht zugängliche Produkte so umwandelt, daß man durch Spaltung Isopren bekommt, dessen Homologe erhält. (Bisher war die technische Isoprengewinnung eine Naturprodukten (als technisch brauchbare Ausgangsmaterialien kommen die Terpentinöle in Betracht) infolge der schlechten Ausbeuten wenig versprechend. Es geht daher, wie man deutlich sieht, das Bestreben dahin, Methoden zu finden, um die Ausbeute zu erhöhen. Während man früher[4]) Terpentinöldämpfe bei etwa 600° durch Röhren leitete und so den Terpentin Kohlenwasserstoffmolekül aufspaltete, erhielt man weitaus bessere Ausbeuten, wenn man statt bei gewöhnlichem Druck bei Unterdruck arbeitet. So leitet Sillmann[5]) Terpentinöldämpfe bei Unterdruck (20—30 mm vielleicht) durch Röhren, die auf 450—750° C erhitzt sind. Die Ausbeute, die bei erstgenanntem Verfahren nur 2—3% beträgt, soll bei letzterer Ausführungsweise auf 25—50% steigen.

Noch bessere Ausbeuten ergibt nun ähnliches Verfahren, über das von Staudinger und Klever[6]) und unabhängig von ihnen von Harries[7]) berichtet wird. Diese Forscher bewirken die Zersetzung der Terpentinöldämpfe nicht mittelst Durchleiten durch stark erhitzte Röhren, sondern durch Metalldrähte, die durch den elektrischen Strom auf Rotglut erhitzt sind. Hervorheben möchte ich, daß bei diesem Verfahren sofort ein reines Isopren in guter Ausbeute (60% und mehr)

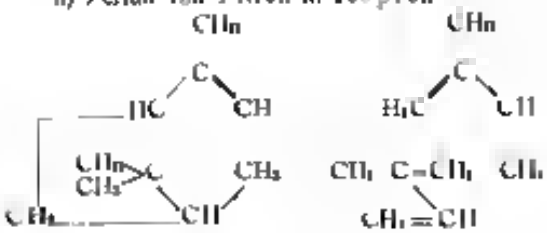
[1]) Kunststoffe I, 46, 63.
[2]) Ztschr. f. ang. Chem. 23, 703.
[3]) s. u. O.

[1]) Britisches Pat. 2 900/09.
[2]) D. R. P. 226 94.
[3]) Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft 44, 2212—16.
[4]) Annalen der Chemie Bd. 381, 228—9.

Digitized by Google

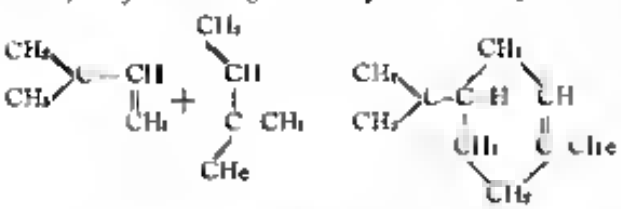
erzielt wird. Während Harries, wie es scheint, bei Atmosphärendruck arbeitet, benutzen die Erstgenannten ebenfalls das Vakuum. Ferner wurde durch die obengenannten Forscher festgestellt, daß diejenigen Terpentinöle die höchsten Ausbeuten ergeben, die am meisten Limonen und Dipenten (Cinen) enthalten. Daß das erstgenannte Verfahren so geringe Ausbeuten gibt, hat wohl seinen Grund darin, daß infolge der hohen Temperatur das primär entstandene Isopren sich wieder zu Dipenten polymerisiert. Beim Zerfall von Terpentinölanteilen in Isopren findet da ein Teil Terpentin zwei Teile Isopren ergibt, eine Volumvermehrung statt, d. h. mit anderen Worten: es erhöht man die Druck. Nun ist ebenfalls die Ausbeute von Druck und Zerfalltemperatur vom Druck abhängig. Setzt man daher künstlich den Druck herab, d. h. arbeitet man bei Unterdruck und verdünnt so die Dämpfe, so sinkt die Zersetzungstemperatur, man kann daher, da die Polymerisation von Isopren zu Dipenten von der Temperatur abhängt, nicht so viel Dipenten gebildet werden, was dem technischen Effekt höhere Ausbeuten ergibt.

a) Zerfall von Pinen in Isopren



1 Mol. Pinen (Hauptbestandteil des Terpentinöls) in 2 Mol. Isopren

b) Polymerisierung von Isopren zu Dipenten.



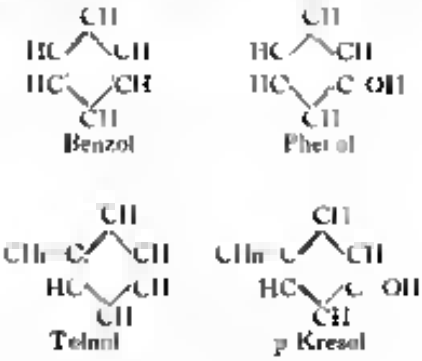
2 Mol. Isopren in 1 Mol. Dipenten

Von dem gleichen Gesichtspunkt, nämlich bei möglichst niederer Temperatur den Zerfall zu erzielen, geht auch Heinemann[1] aus. Nun benutzt er die katalysierenden Eigenschaften von feinverteiltem Kupfer oder Silber. So leitet er Terpentinöldämpfe entweder über das feinverteilte Metallin oder nimmt es läßt die Zersetzung in Gefäßen aus Kupfer bzw. Silber vor sich gehen. Dieser Forscher gibt an, daß so die Zersetzung schon bei 450 bis 480° C erzielt wird, und die Ausbeute bis zu 50% beträge.

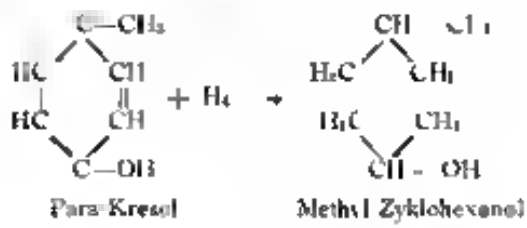
Da das Terpentinöl ziemlich hoch im Preise steht, so hat man nach anderen die Rückstände der Terpentinölgewinnung, wie z. B. Kolophonium und Harz zu Isopren zu verarbeiten.[2]) Auch die verschiedenen Kopale, wie z. B. Manila Kopal, Borneo Kopal und vor allem das bei Kautschukreinigung abfallende Kautschukharz sollen sich zur Isoprengewinnung eignen, indem man bei hohen Temperaturen (250—450° C) unter Luftabschluß destilliert.

Auch auf dem zweiten Wege, nämlich Anlehnung des Isoprenmoleküls, sind wir im verflossenen Jahre dem Problem ein Stück näher gerückt. Und hierbei ist das wichtigste, daß Aufbauwege gefunden worden sind, die nicht so kompliziert sind, daß von vornherein auf eine technische Ausführbarkeit verzichtet werden müßte, also Wege, die nicht allein ein rein wissenschaftliches Interesse haben.

Allen voran schreiten hier wohl die Elberfelder Farbenfabriken, deren Chemiker eine Reihe Verfahren gefunden haben, die mehr oder weniger leicht zum Ziele führen. So benutzen Dr. F. Hoffmann und Mitarbeiter[1]) als Ausgangsmaterial das aus dem Steinkohlenteer, wie auch dem Holzteer gewinnbare para-Kresol, das auch vom Toluol ebenso ableitet, wie das Phenol (Karbolsäure) vom Benzol.



Das p Kresol ist nun bei höherer Temperatur mit Wasserstoff bei Gegenwart von feinverteiltem Nickel (Methode von Sabatier u. Senderens) behandelt, zu reduzieren zu einem Methylcyklohexenol, das einerseits durch Oxydation eine Ringaufspaltung erleidet und zu β Methyl-Adipinsäure führt.



→ durch Oxydation in (β) CH₃—CH₂—CH(CH₃)—CH₂—COOH

β Methyl Adipinsäure

Die β-Methyl adipinsäure kann nun in ein Diamid überführt werden, welches dann erschöpfend methyliert wird und schließlich Isopren ergibt. Für eine technische Durchführung nehmen wir einen Weg, der zweckmäßiger ist. Man ist daher bestrebt gewesen, einen kürzeren Weg zu finden und man ist auch in kurzer Zeit gelungen, vom Zyklohexanol direkt zu Isopren Dehydratation zu gelangen. So scheint nun denn der Steinkohlenteer, der ja im wahren Sinne des Wortes eine Goldgrube ist, auch noch den Kautschuk zu beziehen.

Weitere Ausgangsmaterialien liefert dann das Holzgas und Holzessig, nämlich das Formaldehyd und Acet

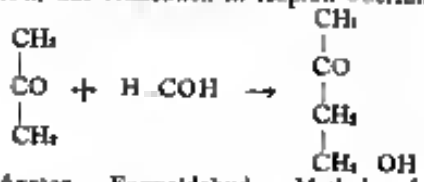
[1]) Brit. Pat. 14 [illegible]

[2]) Brit. Pat. 4[illegible] Mitbewerber Stirn.

[1]) Lat. Anm. B. 2[illegible].

Digitized by Google

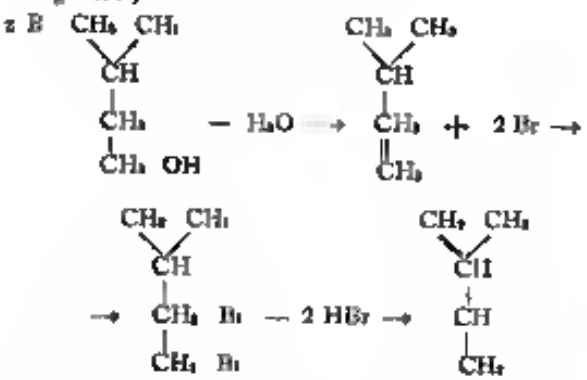
ton. Die Elberfelder Farbenfabriken benutzen diese und kondensieren Formaldehyd und Azeton bei Gegenwart schwacher Säuren zu 2 Ketohexanol[1]) und erhalten hieraus durch Wasserabspaltung Methylenazeton, das schließlich in Isopren überführbar ist.



Azeton Formaldehyd Methylen Azeton

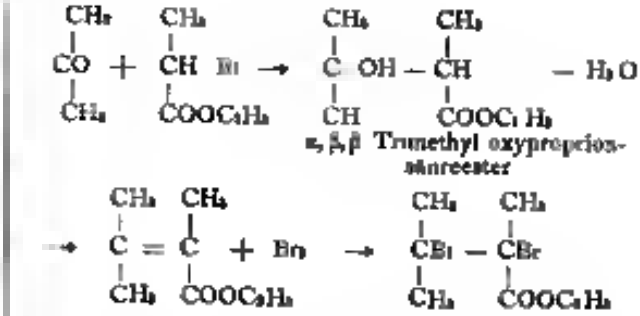
Nach D. R. P. 232612 ist das Methyleneeeton auch darstellbar aus β-Acetylacrylsäure bei Destillation unter Atmosphärendruck oder Erhitzen mit Wasser im Autoklaven.

In den Fuselölen, die im Rohsprit enthalten sind, haben wir nun ferner ein Ausgangsmaterial zur Isoprengewinnung. Diese Fuselöle sind ein Gemisch von Amylalkoholen, dessen hauptsächlichster Bestandteil das Isobutylmethylcarbinol $(CH_3)_2=CH-CH_2-CH_2-OH$ ist. Dieser oder auch ein Gemisch von mehreren dieser Alkoholen gehen durch Einwirkung wasserentziehender Mittel in Amylen oder Isopentan über. $(CH_3)_2-C=CH-CH_3$. Diese spalten in Hitze direkt 2 Moleküle Wasserstoff ab Isopren oder es werden durch Behandlung mit Halogenen (Cl, Br) erst Dihalogen Isopentane gebildet, die unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure in Isopren übergehen.[1])

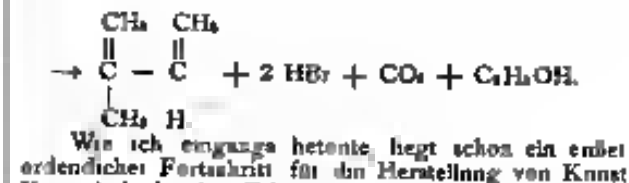


Dieser Weg ist nun technisch wenig aussichtsreich, da die Ausbeute an Isopren sehr dadurch beeinträchtigt wird, daß die Halogenwasserstoffabspaltung noch noch anderer Richtung unter Bildung von Nebenprodukten (z. B. Dimethylallylen) verlaufen kann. Daher ist das neue Verfahren von Herles[1]) besonders bemerkenswert. Dieser Forscher hat gefunden, daß die Dihalogen- und Halogenhydrinverbindungen der Isopentane unter Umgehung der Bildung von Dimethylallylen in guter Ausbeute Isopren ergeben, wenn man die Isopentendihalogenide über erhitztem Natronkalk destilliert. Als geeignete Temperatur gibt er 600° C. an.

Erwähnen möchte ich noch den von Perkin, Matthews & Strange eingeschlagenen Weg, die z. B. Azeton mit α-Halogenpropionsäurerest mit Hilfe von Zink zu einem α, β, β Trimethyl β-oxypropionsäureester kondensieren, von diesem durch wasserentziehende Mittel Wasser abspalten unter Bildung von Trimethylacrylsäureestern, und dann nach Behandlung mit Halogen, unter Abspaltung von CO_2, 2HX (X ein Halogen) und Alkohol zum Isopren gelangen.



α, β, β Trimethyl oxypropionsäureester



[1]) Zischr. f. ang. Chem. 24, 1898.
[1]) Brit. Patent 8932/10 (Perkin, Matthews & Strange).
[1]) D. R.-P. 243075 und 243076 siehe auch Kunststoffe II, 28.
[1]) Brit. Patent 8981/1910 (Perkin, Matthews u. Strange).

Wie ich eingangs betonte, liegt schon ein enormer erfreulicher Fortschritt für die Herstellung von Kunstkautschuk in der Erkenntnis, daß nicht nur Isopren durch Polymerisation ein Kautschukkohlenwasserstoffmolekül zu bilden vermag, sondern auch eine Reihe ihm ähnlich konstruierter Körper. Das Isopren ist seinem chemischen Bau nach ein Abkömmling des 1 3 Butadiens[1]) $\overset{(1)}{CH_2}=\overset{(2)}{CH}-\overset{(3)}{CH}=\overset{(4)}{CH_2}$

Butadien 1,3 Divinyl, Erythren[1])

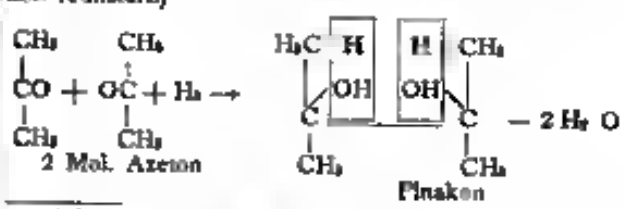
$\overset{(1)}{CH_2}=\overset{(2)}{C}(CH_3)-\overset{(3)}{CH}=\overset{(4)}{CH_2}$ 2 Methylbutadien 1,3 od. Isopren

$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$ 2 3 Dimethylbutadien 1,3

$CH(CH_3)=CH-CH=CH_2$ 1, Methylbutadien 1,3

Alle diese Körper enthalten die Kohlenstoffkette $C=C-C=C$, eine Kette von 4 C-Atomen mit 2 sog. „konjugierten" Doppelbindungen. Kohlenstoffe nun, die diese Kette enthalten neigen zur Polymerisation unter Bildung von Kautschukhomologen. Zur Darstellung dieser Verbindungen eignen sich natürlich auch die oben beschriebenen Verfahren der Isopren Darstellung unter der Voraussetzung, daß das entsprechende Ausgangsmaterial gewählt wird. Doch sind noch andere Verfahren bekannt, die mit erwähnenswert erscheinen. So das Verfahren der Bad. Anilin- & Sodafabrik zur Herstellung des 2,3 Dimethylbutadien 1,3. Dieselben haben gefunden, daß 2,3 Dimethyl-1,3-Butadien in guter Ausbeute entsteht, wenn man Pinakon oder Pinakolin bei 400° über Tonerdestückchen destilliert[1]), wobei zwei Mol. Wasser abgespalten werden.

[Pinakon ist z. B. nach D. R. P. 233894 darstellbar, indem man zwei Moleküle Azeton durch Zink zu Pinakon reduziert.]



2 Mol. Azeton Pinakon

[1]) In Bezug auf die Nomenklatur verweise ich auf den Aufsatz von Loewen, Kunststoffe I, 44—65.
[1]) Der Name Erythren rührt aus seiner Darstellungsweise aus Erythrit und Ameisensäure her.
[1]) D. Patentamt B. 87 466 Kl. 12o.

Digitized by Google

2-3-Dimethyl-Butadien 1-3

Hiermit wären die Fortschritte, die man in der Darstellung der Verbindungen, die zur Polymerisation zu Kautschuk und Kautschukähnlichen Stoffen führen, gemacht hat, in großen Zügen geschildert. Es erübrigt nun noch die neuen Methoden zu gedenken, die man Polymerisaten zu Kunstkautschuk herbeiführen bzw. einen solchen beschleunigen.

Nach dem D. R. P. 235 686 der Elberfelder Farbenfabriken findet eine Polymerisation zu Kunstkautschuk und kautschukähnlichen Stoffen statt, wenn man Abkömmlinge der 1,3-Butadienreihe unter Druck erhitzt und zwar mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln oder katalytisch wirkender Substanzen. Nach den Angaben der Patentschrift ist die Polymerisation eine Funktion der Temperatur und des Druckes (in 12 Stunden bei 200°, in ca. 3 Monaten bei 35°). Als katalytisch wirkend werden genannt Ameisensäure und Kreosot. Doch scheinen auch eine Menge anderer Substanzen den Polymerisationsvorgang zu bewirken. So benutzt z. B. Lilliny[1]) Säuren und Säureanhydride, Hindringmann[2]) erhitzt mit Alkalimetallen, Nitriden vom Typus Mg_3N_2 unter Druck und erhält bei wenig über 100° eine kautschukartige Substanz, während Harcemann[3]) erst das Isopren in der Kälte mit Sauerstoff oder Ozon behandelt und dann erst unter Druck erhitzt.

Diese kurzen Andeutungen mögen genügen, um zu zeigen, wie mannigfaltig die Möglichkeiten sind, die zum gewünschten Ziele führen. Wird auch wohl niemals der Kunstkautschuk den natürlichen verdrängen, so haben wir doch nun ein Recht zu hoffen, daß es der deutschen chemischen Industrie gelingen wird, einen Kautschuk auf den Markt zu bringen, der einerseits mit preiswertestem wirken kann und andrerseits einem kautschukverarbeitenden Industrie unabhängiger vom Ausland macht.

[1]) Brit. Pat. 20277/1908.
[2]) Brit. Pat. 9219/1910.
[3]) Oest. Pat. 64041/1910.

Die Fabrikation des Kunstleders (Pegamoid).

Von Ingenieur Günter Dietrich, Konstanz.

(Schluß.)

Das Auflösen erfolgt in ca. 2 m hohen Blechzylindern (Fig. 5) von 130 bis 140 mm Durchmesser, die auf niedrige Eisenfüßen gestellt sind; oben befindet sich ein Mannloch mit aufschraubbarem Deckel zum Einbringen der Zelluloidstreifen und Lösungsmittels, unten ein Abzweig

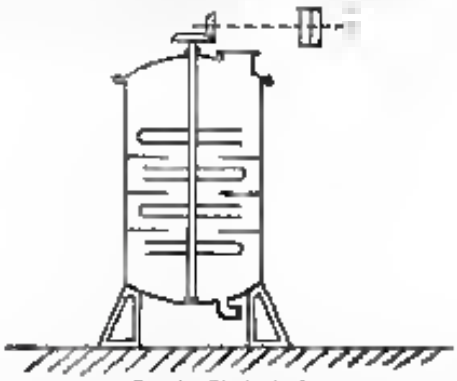


Fig. 5. Blechzylinder

von ca. 14 cm Durchmesser mit einer vorliegenden schieberartig drehbaren Klappe; es ist dies nötig, da die Masse von außerordentlich dicker Konsistenz sind. Im Innern sind in der Mitte an einer vertikalen Achse eine große Reihe U-förmiger Flügel aus Stab- oder Rundeisen angebracht, während von der Zylinderwand zwischen diesen (gleichfalls in radialer Richtung) Einsätze hervorragen. Die Rührflügel drehen sich nun langsam (durch einfachen direkten Riemenantrieb und Konuszahnräder) und zerarbeiten die Masse vollständig, da die dicken Klumpen von den seitlichen Fangarmen der Rührarmen immer entgegengehalten werden. Die Beschickung der Zylinder muß nebenzeitlich erfolgen, da sonst die Rührer vollständig gebremst werden. Man arbeitet praktisch mit so wenig Lösungsmittel als möglich, so entspricht diese Masse, die gewöhnlich 20% Rückstand hinterlassen. Zur Beschickung wird zunächst ca. 300 kg Spritzen eingepumpt und 30 kg Zellulosepulver eingesetzt, hierauf das Rührwerk in Betrieb gesetzt; im Verlauf von 12—14 Tagen werden nun die weiteren Quantitäten abwechselnd eingesetzt, im ganzen ca. 600 kg Spritzen und 130 kg Zelluloid auf einen Rühren. Nach vier Wochen ist die Masse fertig gerührt und homogen, so daß dieselbe in Verwendung genommen werden kann; doch empfiehlt es sich, die Masse in gut verschlossenen Blechzylindern noch einige Zeit lagern zu lassen, wobei ein Reifungsprozeß, der in einer noch besseren Lösung resp. Quellung der Zellulosen besteht, vor sich geht. Die Zusätze von Azeton etc. haben gleichfalls den Zweck, eine bessere Lösung zu erzielen; diese Zusätze dürfen erst gegen Ende der Rührprozessen gemacht werden, da sich sonst große gelatinierte Klumpen bilden, die durch den Rührer sehr schwer zu verteilen sind.

Diese Zusätze (man verwendet 5—10% des angewendeten Spritzes) haben weiters den Zweck, die Masse feuchtigkeitsbeständiger zu machen. Der Spritzen hat die Tendenz, Feuchtigkeit aus der Luft anzusaugen, wobei seine Güte abnimmt, wenn die Qualität der Massen herabmindert; bei zuviel Feuchtigkeit scheidet sich die Nitrozellulose als weiße schwammige Masse aus; das später zugesetzte Rizinusöl wirkt der Feuchtigkeitsaufnahme ebenfalls entgegen. Sollten die Massen aus ungewaschenen Abfällen erzeugt sein oder sonst Verunreinigungen enthalten, so werden dieselben durch feinmaschige Messingdrahtsiebe unter Vakuum filtriert.

Die Mischerei-Erbsen werden mit Rizinusöl in ganz dicker Konsistenz eingerieben; die Menge Rizinusöl muß hierbei immer für jede Farbe gleichmäßig beibehalten werden, um einen genauen Anhaltspunkt für die spätere Mischung zu haben; im Durchschnitt kommen 3—5 kg Öl auf 10 kg Farbe — es hängt dies vom spezifischen Gewicht der Farbe ab. Das Reiben erfolgt auf Walzenreibmaschinen (Fig. 6) meist aus dem Walzen aus Porphyr oder Hartstein in einer Ebene gelagert und durch Schraubendruckmanometer gepreßt; auf zwei Walzen sitzt ein Kasten auf, der die zu mahlenden Materialien enthält, während an der äußersten Walze ein Abstreifblech die geriebene Farbe abnimmt. Die Farbe wird zuletzt

Fig. 6. Dreiwalzenstuhl von der Rheinischen Maschinenfabrik G. m. b. H. Neuß/Rhein.

2—3mal durchgerieben und ist eine gute Reibmaschine und ausreichendes Reiben unbedingte Voraussetzung, um mühlen gleichmäßigen Wert zu erzielen.

Betreffs der Mischungen werden (wie oben bemerkt) Farb- und Klarmassen unterschieden. Die Normalzusammensetzung ist im Rückstand der Farbmasse:

25% Zelluloid
35 „ Ricinusöl
40 „ trockenen Farbe,

alles dem Gewichte nach gerechnet.

Beim Zusammensetzen der Masse muß dies natürlich umgerechnet werden; ein Beispiel wird dies sofort zeigen. Bei einer Masse, die nicht ganz 20% Rückstand zeigte und einer Gelfarbe, die auf 10 kg Farbe 3 kg Öl enthält, müssen gemischt werden:

8,3 kg Masse
3,1 „ Gelfarbe
1,7 „ Ricinusöl

Falls die Masse dünner aufgetragen werden soll, kann nun Spiritus oder sonstiges Lösungsmittel nach Belieben zugesetzt werden; an der Zusammensetzung der Rückstände wird hierdurch nichts geändert.

Die Konzentration der Masse hängt hauptsächlich von der Menge Rückstand, die auf dem m² liegen bleiben soll, ab; soll weniger liegen bleiben, so verwendet man dünnere Massen. Beim Zusammenmischen der Massen verwendet man sogenannte Tellermühlen (Fig. 7), bei denen sich ein tellerförmiger flacher Korne, dessen Rand gezahnt ist, gegen einen unten offenen feststehenden Trichter bewegt, in den die Masse gefüllt wird; die Masse muß durch den feinen Spalt zwischen den beiden hindurch und wird durch ein Abstreichblech abgenommen. Im Innern des Trichters bewegen sich meist noch Rührflügel. Auf diesen Mühlen geht die Masse 3—4mal durch und ist so absolut gleichmäßig und homogen.

Fig. 7. Teller-(Kor-)mühle, von der Rheinisch. Maschinenfabrik G.m.b.H., Neuß/Rhein.

Für die Klarmassen verwendet man die Masse ohne jeden Zusatz, verdünnt nur nach Bedarf mit Spiritus und reibt durch die Tellermühle, bis das Ganze gleichmäßig ist.

Die dünnen Teile des Streiches folgen in Laboratoriumskontrolle erstreckt sich auf die Rückstandsbestimmung der Massen, die für die Berechnung der Zusammensetzung außerordentlich wichtig ist und derart vorgenommen wird, daß ein Quantum auf einem Uhrglas möglichst flach verstrichen und rasch gewogen wird (des Verdunstens des Lösungsmittels halber) worauf im Wassertrockenschrank bis zum Gewichtskonstant getrocknet wird. Weiters ist die Farbenkontrolle zu bewerkstelligen, man hat bei der Massenerzeugung selbstverständlich Abfälle gleicher Farbe möglichst zusammen und erhält so Massen roter, brauner Farbe etc., die je nach dem Mischungsverhältnis mehr oder weniger durchsichtig sind (reine Zelluloidmassen sind schmutzig graugrün, transparent); durch Imitation des ganzen Fabrikationsvorganges im kleinen, muß nun der Einfluß dieser Färbung der Masse auf die Ware untersucht werden, um entsprechend nuancieren zu können.

Bevor ich nun zur Besprechung der Technik des Massenauftrages übergehe, ist noch einiges über Rückstandsart und Menge nachzutragen.

Was die Menge des Rückstands auf den Quadratmeter betrifft, so hat sich praktisch herausgestellt, daß auf jede bestimmte Rohwarensorte ein gewisses Minimalgewicht Rückstand per m² gebracht werden muß, um einerseits genügende Deckung der Rohware andererseits genügende Bruchfestigkeit des Aufstriches beim Biegen und Falten der Ware zu erzielen. Je schwerer die Rohware ist, umso größer muß auch die Rückstandsmenge per m² sein. Für die bei dem Abschnitt Rohware gegebenen Grenzeinstellungen derselben schwankt das Rückstandsgewicht per m² zwischen 50 und 130 g, wovon ca. ⅓ eine Farbmassenrückstand, der Rest Klarmasse ist.

Es ist daher nötig, der Ware zuerst soviel Streiche Farbmasse zu geben, bis die nötige Rückstandsmenge erreicht ist, hierauf die entsprechende Anzahl Streiche Klarmasse. Von dieser Anordnung wird nur abgewichen, wenn besonders haltbare Ware hergestellt werden soll, wonach man zu unterst direkt auf das Gewebe bereits eine dünne Schichte Klarmasse bringt, da diese — wie bereits früher bemerkt — eine wesentlich bessere Verbindung des Aufstriches mit dem Gewebe ergibt. Man verwendet hiezu sehr verdünnte Massen bis zu 5% Rückstand in kg.

Nach dem Aufstrich der Farbmasse wird die Ware am Rollkalender zum Glätten durchgenommen.

Die Technik des Streichens. Zum Streichen der Gewebe kommen für Kunstleder hauptsächlich zwei Maschinenarten in Betracht. 1. Die Spreadingmaschine (Fig. 8), bei der das stark gebrauchte Gewebe über zwei horizontal hintereinandergelagerte Walzen gezogen

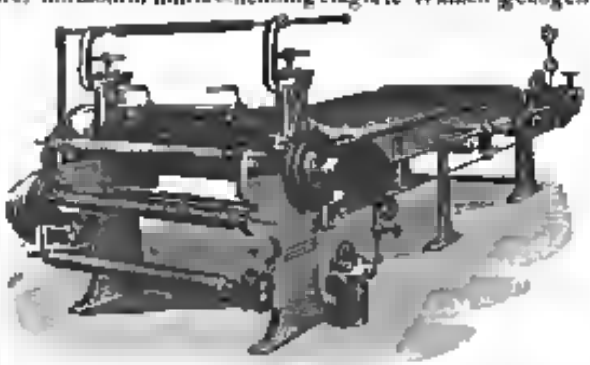


Fig. 8. Spreadingmaschine von C. G. Haubold jr. G.m.b.H., Chemnitz, zeigt speziell die Anordnung der Trockenplatten hinter der Maschine.

wird, während zwischen beiden Walzen ein vertikal verschiebbares und fixierbares Messer gegen die Ware gepreßt wird. Das Messer ist ein Holz mit starkem Stahlblech beschlagen und besitzt eine Reihe von Bohrungen oder zum Leistenzuge, an welcher zwei Flügel befestigt sind, die sich genau der Form zwischen Gewebebahn und Messer anpassen und genau an die Gewebekante gesetzt werden, um ein seitliches Abfließen der vom Messer abgestreiften Masse zu verhüten; eventuell noch herabtropfende Masse wird in kleinen untergestellten Schalen aufgefangen. Weiters gehört zur Maschine die Aufwickelvorrichtung, die nach der Trocknungsvorrichtung angebracht ist. Die Masse wird auf die Gewebebahn aufgetragen und staut sich vor dem Messer, das eine entsprechende Menge, die vom dem Druck des Messers abhängig ist, liegen läßt. Der Druck des Messers ist nun wieder von der Spannung, das heißt von der Bremsung abhängig; die Ware muß oft sehr stark gebremst werden, was ein wesentlicher Nachteil dieser Maschine ist, da hierdurch sehr starker Breitenabsprung eintritt, der, abgesehen davon, daß die Breite der fertigen Ware schwerer vorher zu bestimmen ist, den Nachteil hat, daß die eingezogene Ware im fertigen Zustand nach von Hand leicht in die Breite ziehen läßt, wobei Abreißen der Auftragsschichte eintritt. Vorteile der Maschine sind die geringeren Unterhaltungs- und Anschaffungskosten, sowie Ersparnis an Arbeitslohn, da ein Mann die Maschine bedienen kann, da ein geringes seitliches Ab-

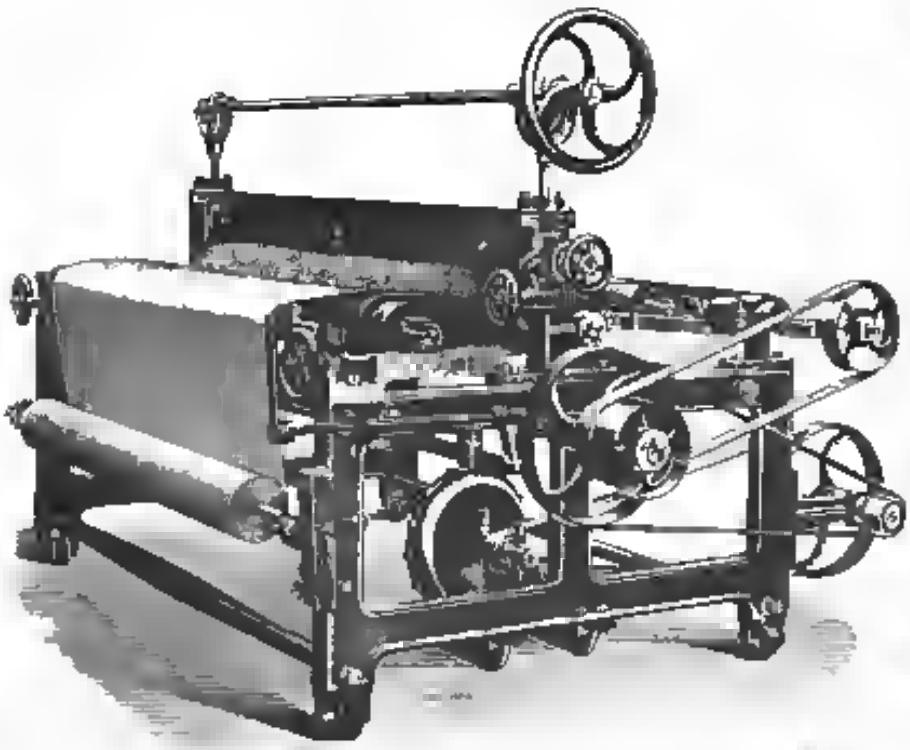


Fig. 9. Warmluftschaukelmaschine von der Radebeuler Maschinenfabrik Vogel Müller A.-G. in Radebeul-Dresden.

tropfen der Masse hier nicht von Belang ist und auch keinen Verlust bringt, da die Masse wieder aufgefangen wird.

2. Die Warmluftstreichmaschine (Fig. 9) hat als wesentlichen Bestandteil ein Gummituch ohne Ende, das durch zwei Walzen, von denen die eine angetrieben ist, gespannt und mit der Geschwindigkeit der Ware fort bewegt wird (um die Walzen herumlaufend). Gegen dieses Gummituch ist ein unter verschiedenen Winkeln neigbares, mit regulierbarem Druck anpreßbares Stahlmesser gestellt, das wieder zwei stellbare Flügel besitzt, die sich dem Winkel Messer-Gummituch (meist ein stumpfer Winkel, höchstens ein rechter Winkel) anpassen.

Die Ware passiert zwischen Gummituch und Messer, wird durch das Gummituch mitgenommen, die Flügel sind an die Warenkante gestellt, um Herunterfließen der Masse von der Ware auf das Gummituch zu verhüten. Weiterer gehört wieder die Aufwickelvorrichtung zur Maschine. Die Menge Masse, die liegen bleiben soll, wird hier durch die Stellung und den Druck der Messers gegen das Gummituch bedingt und ist daher viel genauer regulierbar. Die Bremsung der Ware braucht nur ganz schwach zu sein (so stark, daß die Ware faltenfrei läuft). Es sind dies wesentliche Vorteile, ferner ist die Anschaffung und Ersetzung der Gummitücher und fördert die Maschine auch mehr Bedienung, da die seitlichen Flügel hier ganz genau eingestellt sein müssen, um ein Beschmutzen des Gummituches zu verhüten, das sonst die Rückseite der Ware verschmutzen würde. Die Warengeschwindigkeit beträgt 7—12 m in der Minute — und sind meist 3—8 Stücke (sonst gesagt) nötig, um die entsprechende Rückstundenmenge zu erzielen.

Meist ist gleich an die Maschine die Trockenvorrichtung angebaut, die aus einem 12 m langen Blechkasten von ca. 15 cm Höhe besteht, dessen Boden aus Dampfheizplatten gebildet wird (vergl. Fig. 8). Die Platten sind mit ca. 3 Atmosphären angeheizt und trocknet die Ware vollständig, oft wird die Ware oberhalb der Heizplatten zur Spreeding oder Streich-Maschine zurückgeführt um die abgegebene Wärme vollständig auszunützen. Für leichte Waren kann statt der Dampfplatten auch ein großer Trockenzylinder verwendet werden und ähnelt die Maschine dann der in Fig. 5 S. 328 des Jahrganges 1911 der Kunststoffe abgebildeten.

Wenn die Massen mit größeren Mengen Lösungsmitteln erzeugt sind, welche dieselbe feuchtigkeitsbeständig machen so kann man auch in die Trockenhängen arbeiten, anstatt der Verwendung obiger Trockenvorrichtungen.

Eine teilweise Wiedergewinnung des Lösungsmittels ist nur bei dem oben geschilderten Arbeiten im Kasten möglich, an dem Kasten wird ein Abzugsrohr angebracht und durch einen Ventilator die Dämpfe mit möglichst wenig Luft (die Eintritts- und Austrittsschlitze für die Ware so schmal als möglich machen) abgesaugt und durch einen gewöhnlichen Schlangen- oder Röhrenkühler der Spiritus in verdünnterem Zustand kondensiert.

Nach Fertigstellung wird die Ware auf einem Friktionskalander (Fig. 4) heißkalandriert, wodurch dieselbe Hochglanz erhält. Das Wesen der Friktion liegt in der verschiedenen Umlaufgeschwindigkeit der arbeitenden Walzen, die durch auf die Zapfen aufgekeilte Zahnräder erzielt wird. Es genügt ein Kalander aus 2 Papierwalzen und einer dazwischen angeordneten heizbaren Stahlwalze. Durch die Friktion findet ein Abscheren der Unebenheiten der Oberfläche statt, das in Verbindung mit dem Druck und der Hitze (die das Zelluloid geschmeidig macht) jene Glätte gibt, welche den Hochglanz bedingt. Der abgebildete Universalkalander ist sowohl als Rollkalander als auch als Friktionskalander zu verwenden.

Hierauf wird die Ware genärbt, welche Manipulation auf einem Gouvrierkalander (Fig. 10) vorgenommen wird. Derselbe besteht aus einer heizbaren Stahlwalze, welche die Närbung als Negativ enthält und einer dagegenlaufenden Papierwalze von größerem Durchmesser. Beide Walzen sind durch Schrauben und Hebeldruck gegeneinandergepreßt. Man heizt nun die Stahlwalze an, benetzt die Papierwalze, wodurch dieselbe quillt und läßt dann beide unter Druck laufen; hiedurch nimmt die Papierwalze die Närbung der Stahlwalze an. Sind beide Walzen genügend eingelaufen, so kann mit dem Närben der Ware begonnen werden, die Prägung des Zelluloid ist eine sehr eindrucksvolle, so daß feine und tiefe Närbungen gleichmäßig wieder gegeben werden.

Als Nachtrag zur Fabrikation wäre zu erwähnen, daß ganz leichte Waren nachträglich (vor dem Närben) auf der Rückseite mit einer entsprechend der Gewebefarbe angefärbten Stärke gestärkt werden, um denselben mehr Griff zu verleihen.

Das Stärken geschieht auf einer Spreedingmaschine mit angebautem Trockenzylinder, wie oben beschrieben.

Digitized by Google

Weiteren sei die Herstellung zweifarbiger Effekte erwähnt, die besonders geeignet ist, moderne Artikel zu schaffen. Es wird hier die Ware in den Farbmassenaufstrichen fertiggestellt, hierauf gestribt und nun mit einer endersfärbigen Grundmasse dünner Konsistenz überstrichen. dieser Anstrich setzt sich in den Vertiefungen ab und bildet langsamen Uebergänge zur Farbenenc der angeferbten Erhebungen (die natürlich die Grundfarbe des Kunstleders zeigen). Die zarten Uebergänge wirken sehr schön. Nachträglich können nach Belieben weitere Gründe Klarmasse gegeben werden oder kann die Ware matt bleiben.

Aehnlich ist die Fabrikation der Wendtapeten, die besonders für Eisenbahnwaggons etc. in Betracht kommen. Nur werden hier nicht indersfärbig, sondern beliebige dekorative Dessins für die Nähung verwendet und können selbst dann ein- oder zweifarbig hergestellt werden.

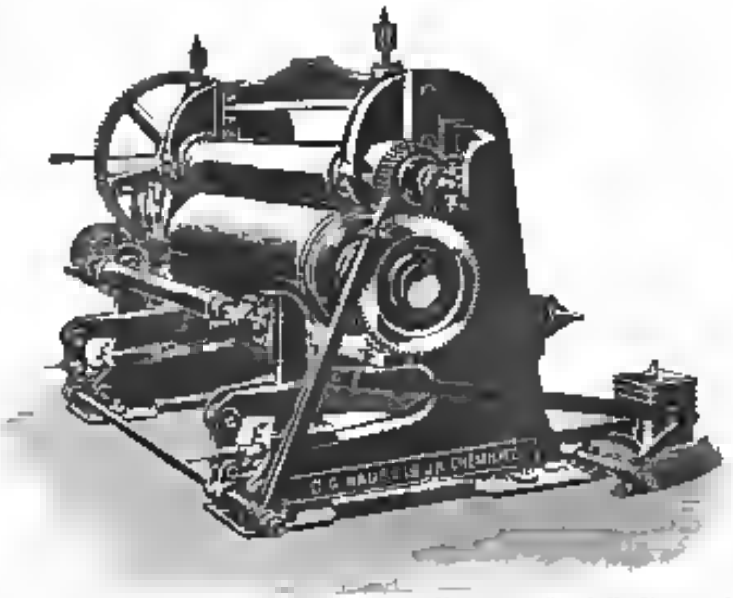


Fig. 10. Zweiwalzengummierkalander der Fa. C. G. Haubold A.-G. in Chemnitz.

Speziell von Tapeten für Eisenbahnwaggons wird verlangt, daß dieselben flammensicher sind, was durch Imprägnieren des Gewebes erzielt wird. Zur Imprägnierung verwendet man schwefelsaures Ammon in sehr starken Lösungen und kann das Präparieren auf einer Paddingmaschine (Fig. 2) erfolgen. Man läßt die Ware 2mal durch die Lösung und trocknet hierauf im Spannrahmen, da die Ware am Trockenzylinder zu morsch wird. Die Ware wird für jeden Fall durch das oftmalige Trocknen sehr morsch, doch genügt dieselbe den Anforderungen, da Tapeten in Bezug auf Festigkeit nicht beansprucht werden. Die Präparation muß sehr stark gehalten werden, da nicht nur das Gewebe unentflammbar sein muß, sondern auch die Brennbarkeit der Nitrozellulose (die allerdings in der Mischung keine sehr große ist) heruntergedrückt werden muß.

Die Beschreibung der ganzen Fabrikation wird wohl gezeigt haben, welche Summe von Kunstgriffen und welche Reihe von Erfahrungen nötig sind, um nach einem guten Grundprinzip gute und preiswerte Ware herzustellen und wie wertlos demnach Patente sind, bei denen nicht einmal der Grundgedanke richtig ist, während ein richtiges Prinzip oft jahrelange Arbeit benötigt, bevor die Durchführung desselben in allen Details gelingt und so ein wirtschaftlich vorteilhaftes Arbeiten sichert.

Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Zellulosexanthogenat (Viskose).

Von Professor J. G. Bottner (Paris),
Ingenieur-Chemiker, Professor der Industriellen Chemie.

(Schluß.)

Herstellungskosten schwarzer Viskose-Kunstseide

Zum Schluß dieses Aufsatzes sei ein Ueberblick über die Herstellungskosten von Kunstseide nach dem Viskose-Verfahren gegeben und zwar gelten die folgenden Tabellen für Produktionen von 50 bis 500 kg per Tag, wobei der Tag zu 24 Stunden angenommen ist (Tag- und Nachtbetrieb). Die Preise sind in Franken angegeben.

Tabelle I.

Preis der Rohmaterialien zur Herstellung eines Kilogramms Kunstseide

Rohstoff	Menge	Einheitspreis	Ergibt
Holzstoff	1,500 kg	30 Frs. pro 100 Kilo	0,45 Frs.
Natronlauge	0,200 „	35 „ „ „ „	0,08 „
Schwefelkohlenstoff	0,000 „	40 „ „ „ „	0,12 „
Ammoniumsulfat[1]	0,600 „	30 „ „ „ „	0,21 „
			0,11 „
Schwefelsäure	1,500 „	7 „ „ „ „	0,10 „
			2,01 Frs.

[1] Ammoniumsulfat als Koagulationsmittel angenommen.

Tabelle II.

Uebersicht der General-Unkosten des Betriebes.

	Bei einer täglichen Produktion von			
	50 kg	100 kg	250 kg	500 kg
Wasser (1 cbm [1 Kubikmeter] = Frs. 0,10)	5,—	10,—	25,—	50,—
Kohlen (die Tonne 30 Frs.)	20,—	45,—	120,—	240,—
Oele, Einschmieren, Abnützung d. Treibriemen und Verschiedenes	20,—	30,—	75,—	150,—
Insgesamt	45,—	85,—	220,—	440,—
Per Kilogramm	1,00	0,80	0,88	0,88

Tabelle III Arbeitslöhne für Herstellung der Kunstseide

(Für Spinnstuhl mit 60 Spinndüsen produziert 25 Kilo in 24 Stunden)

	Bei 60 Kilos	Bei 150 Kilos	Bei 250 Kilos	Bei 500 Kilos
Zerkleinern u. Trocknen der Holzstoffe (Männer)	1 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50	2 à 3.50 = 7.—
Herstellung der Natronlauge (Männer)	2 à 3.25 = 6.50	2 à 3.00 = 6.00	6 à 6.20 = 16.25	14 à 2.25 = 32.50
Einsaugen, Zerreiben, Einkellern etc. (Männer)	1 à 3.75 = 3.75	1 à 3.75 = 3.75	1 à 6.50 = 6.50	2 à 4.50 = 9.—
	(zwei Spinnstühle)	(vier Spinnstühle)	(sechs Spinnstühle)	(zwanzig Spinnstühle)
Verspinnen (Männer)	10 à 3.50 = 35.—*)	20 à 3.50 = 75.—	40 à 3.50 = 140.—	80 à 3.50 = 280.—
Werkmeister zur Aufsicht (Männer)	2 à 9.60 = 19.20*)	2 à 9.60 = 19.20	6 à 6.60 = 39.60	6 à 6.60 = 67.50
Spulen (Arbeiterinnen)	17 à 2.25 = 38.25	66 à 2.25 = 76.50	88 à 2.25 = 161.50	170 à 2.25 = 382.50
Werkführerinnen zur Aufsicht	4 à 6.— = 8.—	2 à 4.— = 12.—	4 à 4.— = 32.—	16 à 4.— = 64.—
Transport der Seide zum Spulen bezw. zum Waschen (Jungen)	2 à 2.25 = 4.50	4 à 2.25 = 9.—	10 à 2.25 = 22.50	20 à 2.25 = 65.—
Waschen und Trocknen (Männer und Jungen)	1 à 3.50 = 3.50 1 à 2.25 = 2.25	6 à 3.50 = 7.— 2 à 2.25 = 4.50	4 à 3.50 = 10.50 3 à 2.25 = 6.75	6 à 3.50 = 21.— 4 à 2.25 = 13.50
Bleichen, Ausschleudern, Trocknen (Männer und Jungen)	2 à 2.25 = 4.50 4 à 2.25 = 4.50	6 à 3.50 = 16.— 6 à 2.25 = 6.—	14 à 3.50 = 42.— 14 à 2.25 = 27.—	44 à 3.50 = 84.— 24 à 2.25 = 54.—
Verpackung (Arbeiterinnen)	4 à 6.50 = 16.—	16 à 2.50 = 20.—	30 à 2.50 = 75.—	60 à 2.50 = 150.—
Werkführerinnen im Packraum	1 à 3.50 = 3.50	1 à 2.50 = 2.50	2 à 3.50 = 13.50	4 à 3.50 = 41.—
Verschiedene Handarbeiter	4 à 2.— = 6.—	3 à 2.— = 6.—	6 à 2.— = 18.—	4 à 3.— = 44.—
Insgesamt	51 mit 154.95	95 mit 277.45	233 mit 636.14	440 mit 1045.10
Per Kilogramm Seide	3.20	2.77	2.55	2.09

Tabelle IV Arbeitslöhne für Nebenbetriebe

	Für 50 kg	Bei 150 kg	Bei 250 kg	Bei 500 kg
Maschinisten	2 à 5.— = 10.—	2 à 5.— = 10.—	4 à 3.— = 12.—	2 à 6.— = 12.—
Heizer	2 à 4.— = 8.—	2 à 4.— = 8.—	4 à 4.— = 8.—	2 à 4.— = 8.—
Monteure	1 à 6.— = 6.—	1 à 6.— = 6.—	4 à 4.— = 16.—	4 à 4.— = 16.—
Kohlenfahrer	2 à 3.50 = 7.—	2 à 3.50 = 7.—	4 à 4.50 = 7.—	2 à 3.50 = 7.—
Tischler	1 à 4.50 = 4.50	1 à 4.50 = 4.50	4 à 6.50 = 9.—	6 à 4.50 = 9.—
Elektriker	1 à 6.— = 6.—	1 à 6.— = 6.—	6 à 6.— = 6.—	1 à 6.— = 6.—
Arbeiter zum Einfetten der Maschinen	1 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50	6 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50
Röhrenschmiede	1 à 5.— = 5.—	1 à 6.— = 6.—	2 à 6.— = 10.—	4 à 6.— = 16.—
Nachtwächter	1 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50	4 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50
Insgesamt	12 mit 52.50	14 mit 52.50	16 mit 47.—	17 mit 77.—
Per Kilo Seide	1.05	0.525	0.188	0.154

Tabelle V
Kosten der Fabrikleitung per Monat

	Monats-Produktion von 600 kg	2600 kg	4600 kg	13000 kg
Direktor	1 à 1000 = 1000	idem	idem	idem
Betriebsführer	1 à 750 = 750	"	"	"
Chemiker	6 à 300 = 600	"	"	"
Rechnungsführer	1 à 600 = 600	"	"	"
Commis	1 à 200 = 600	"	"	"
Magazinier	1 à 150 = 150	"	"	"
Portier	1 à 120 = 120	"	"	"
Insgesamt	8 mit 3720	idem	idem	idem
Per kg Seide	2.99	1.046	0.42	0.21

Zu diesen Herstellungskosten kommt dann noch die Steuerlage mit Fr. 0.50 bis Fr. 1.— per kg. — Bei einer Tagesproduktion von 500 Kilo stellt sich also der Selbstkostenpreis für ungemischte Viskose-Seide auf

Zusammenfassung

Herstellungspreis per Kilo	Bei einer Tagesproduktion von 60 kg	150 kg	250 kg	500 kg
I. Rohmaterialien für 1 kg Seide	2.01	2.01	2.01	2.01
II. Generalunkosten im Betrieb	0.68	0.58	0.50	0.38
III. Arbeitslöhne f. Herstellung der Seide	3.20	2.77	2.55	2.49
IV. Arbeitslöhne im Nebenbetrieb	0.68	0.53	0.37	0.14
V. Generalunkosten der Fabrikleitung	2.99	1.05	0.42	0.21
Insgesamt Frs.	9.61	7.26	6.13	5.70

höchstens Fr. 7.— bis Fr. 8.—, während man einen Verkaufspreis von Fr. 20.— per Kilo erzielen kann, der erreichbare Nutzen ist also beträchtlich.

(Der Verkaufspreis ist z. Z. niedriger, auch sind die großen Summen nicht berücksichtigt, welche ausgegeben werden müssen, bis die Fabrikation auf der Höhe ist, ferner sind die Kosten für Patente, Prozesse, evt. Lizenzen, endlich der Minder-Erlös für Seide zweiter Qualität, Abfälle etc. nicht kalkuliert; in Wirklichkeit wird sich also die Kalkulation erheblich ungünstiger stellen. Der Uebersetzer.)

*) Tag- und Nachtarbeit gleich gerechnet.
*) Die Stunde in der zwölfstündigen Tag- oder Nachtschicht zu Frs. 0.80 gerechnet.

Die Verfahren und einige typische Vorrichtungen zum Abscheiden des Kautschuks aus den Milchsäften kautschuklieferender Pflanzen in technischer und chemischer Beziehung.

Von Dr. O. Kausch und Dr. Fr. Frank.

I. Teil. Patentliteratur.

Zusammengestellt von Dr. Kausch-Blankenese.

(Fortsetzung.)

Gleichfalls das Rauchen als Koagulationsmittel bedient sich das Verfahren von James Shaw und Robert Thomas Cooke in Manchester (Britisches Patent Nr. 26870/1910). Auch bei diesem Verfahren wird der Rauch mittels komprimierter Luft und eines anderen

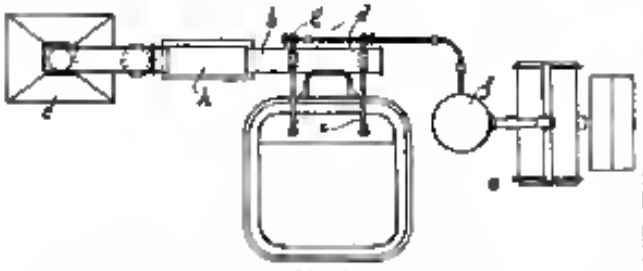


Fig. 4.

Gases in die Kautschukmilch eingeprellt. Zur Ausführung dieses Fällungsverfahrens wird die aus Fig. 4 in der Draufsicht ersichtliche Apparatur empfohlen.

Der erforderliche Rauch wird in dem Ofen *c* durch Verbrennen geeigneter tropischer Hölzer erzeugt und gelangt durch den Reiniger *b* in das Rohr *3*. Aus diesem Rohr strömt der Rauch durch die Injektoren *d*, die mit komprimierter Luft (oder einem anderen geeigneten komprimierten Gase) aus dem vom Kompressor *e* eingespeisten Sammelbehälter *f* betrieben werden, in den Koagulationsgefäß *a*, und zwar mit Hilfe der Rohre *i* bis nahe auf den Boden dieses Gefäßes. Ventile *g* dienen zur Regelung der Luftmenge. Das Gefäß *a* ist, wie ohne weiteres verständlich, mit geeigneten Zugängen für den Milchsaft und Ableitungen für den koagulierten Kautschuk und das Serum versehen. *h* ist ein Dampfmantel. Neuesten Datums ist die Erfindung Robert Derrye (Französisches Patent Nr. 427879, britisches Patent Nr. 6556/1911), gemäß welcher der Kautschukmilchsaft (Hevea brasiliensis) in dünner Schicht dem Rauch und der Hitze ausgesetzt wird. Das zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparat ist durch Fig. 5 veranschaulicht. In diesem ist mit *A*, *A*¹, *A*² und *A*³ die Kammer zum Koagulieren des Kautschuks bezeichnet. Ein durch Kanal *B*¹ mit den Rauchhemmen *B*² (mit Klappe *B*³) in Verbindung stehender Ofen *B* erzeugt den Rauch und die erforderliche Hitze. Durch das Rohr *B*⁴ steht mit der Rauchhemmer *B*² das geneigt angeordnete Rohr *B*⁵ aus galvanisiertem Eisen in Verbindung. Dieses Rohr besitzt an der Unterseite eine Anzahl kleiner Oeffnungen. Das Kautschukmilchsaft wird das Koagulierkammer durch das ebenfalls geneigt angeordnete Band ohne Ende *D*, das durch die Teile *D*¹, *D*², *D*³, *D*⁴, *D*⁵, *D*⁶ und *E* geführt wird, zugeführt.

Der durch die Oeffnungen in dem Rohre *B*⁴ austretende Rauch erhitzt die Kammer nach und nach auf etwa 38° C. Bei einem Durchgang durch das Rohr wird der Rauch beim Auftreffen auf die Rinne *C* Feuchtigkeit, Naphthalin usw. abgeben und dadurch gereinigt werden. Der so gereinigte Rauch bringt den Kautschuk in dem in dünner Schicht auf dem Bande *D* dargebotenen Milchsaft zur Abscheidung. Von dem Bande *D* wird der abgeschiedene Kautschuk in geeigneter Weise entfernt und dann gepreßt.

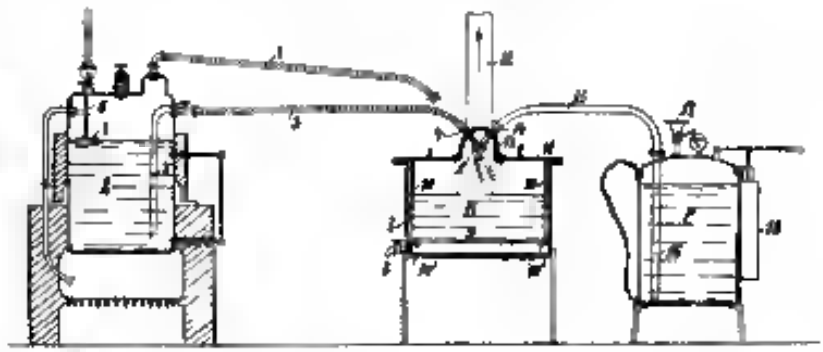


Fig. 6. (Franz. Pat. 427879.)

Weiterhin ist hier die Vorrichtung zu nennen, die gestattet, den Kautschuk aus dem Milchsaft mit Hilfe kochenden Wassers, Wasserdampfes, angesäuerten oder mit Formaldehyd versetzten Wassers oder Pflanzenmilchen in rationeller Weise abzuscheiden.

Dieser in Frankreich durch das Patent Nr. 428701 (Henri Hemet und Louis Monnier) geschützte Apparat besteht aus dem Dampfkessel *A*, dem Milchgefäß *B* und dem Milchsaftbehälter *C*, von denen das Erste und Letzte durch geeignete Leitungen mit dem Milchgefäße in Verbindung stehen (Fig. 6).

Mit Hilfe des Kessels *A* ist man in den Lage sowohl Wasserdampf als auch siedendes Wasser herzustellen. Leitet man komprimierte Luft in diesen Kessel, so vermag man damit auch kalte Flüssigkeiten (angesäuertes Wasser) aus diesem heraus zu pressen und durch das Rohr 3 nach dem Behälter *B* zu leiten, woselbst sie in der Düse 4 zerstäubt werden. Der

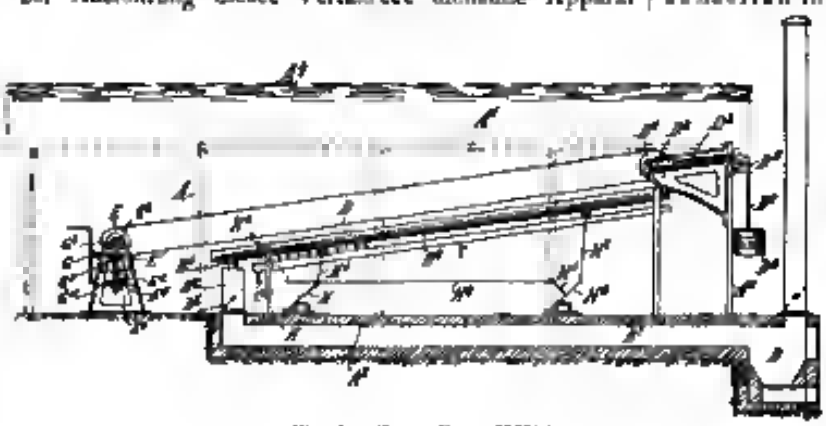


Fig. 5. (Franz. Pat. 427879.)

Google

Schwimmer 5 öffnet bei Erreichung des kritischen Niveaus das kleine Ventil 6, wodurch ein Strahl Wasser in die Feuerung gelangt und dann sofort automatisch gelöscht wird. Es kann also ein vollständiges Verdampfen des Wassers in dem Kessel sicher erfolgen.

Das Milch- oder Koagulationsgefäß *B* besitzt einen doppelten Boden 9 aus sehr feinem Metallgewebe und einen in einen Dom 13 ausmündenden Deckel 11. Außerdem ist ein Abzugsrohr 12 für Dampf oder Luft vorgesehen. In den Dom mögen die beiden Zerstäubungsdüsen 4 und 14 hervorragen, die mit den Rohren 3 und 15 in Verbindung stehen.

C endlich ist ein metallischer Behälter mit Tauchrohr 16, Füllrichter 17, Manometer, Sicherheitsventil und Luftpumpe 18 und dient zur Aufnahme des Milchsaftes.

Der Apparat arbeitet folgendermaßen:

Mit Hilfe von Druckluft wird der Saft aus *C* durch das Rohr 16 bzw. 13 nach den Düsen 14 gedrückt und dort zerstäubt, sodaß er in Form eines feinen Regens in den Milchbehälter *B* niederrinnt. Gleichzeitig wird durch die Düse 4 Dampf, heißes (siedendes) Wasser oder eine kalte angesäuerte Flüssigkeit in den Gefäß *B* zerstäubt und dabei langsam mit dem fein verteilten Milchsaft gemischt. Dadurch geleugt der Kautschuk zur Abscheidung und fällt mit der restierenden Flüssigkeit (Serum) auf den Siebboden des Gefäßes *B*. Die Flüssigkeit läuft durch das Sieb hindurch und wird durch Hahn 8 abgezogen, während der Kautschuk auf der Siebplatte zurückbleibt.

Lediglich durch Filtration will Paul Félix Émile Chrétien (französischer Patent Nr. 345030) den Kautschuk aus dem mit Wasser versetzten Milchsaft isolieren.

Mittelst Dampf bei Temperaturen von 100—130° C unter Druck wird der Kautschuk nach dem Verfahren der Firma La Société Behnt & Hanmet in Perle-Belleville und zwar mit Hilfe der aus Fig. 7 ersichtlichen Vorrichtung koaguliert (D. R.-Patent Nr. 116225).

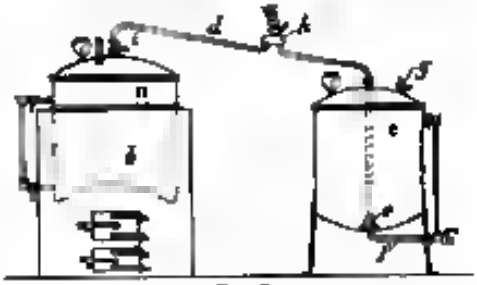


Fig. 7

Darnach wird der Milchsaft in den Autoklaven eingebracht und nach Erzielung eines Druckes von 5—6 Atmosphären in dem Dampfkessel *a* (in dem Ofen *b*) das Ventil *c* des Letzteren geöffnet. Der nun neu Dampfkessel *a* entwickelnde Dampf strömt durch das Rohr *d*, das mit einem antiseptischen wirkenden Stoff (Natronsalze, Aluminiumchlorid, organische Säure, Alkohol u. dgl.) gefüllten Behälter *A*, nimmt hier etwas von diesem Stoffe und gelangt durch den Sieb *e* in den unteren Teil des Autoklaven *a*. So lange noch Luft in dem Letzteren sich befindet, läßt man das Ventil *g* offen, das dadurch geschlossen wird, in dem Autoklaven steigt die Temperatur nach dem plötzlichen Eintritt des Dampfes auf 100—130° C, bei welcher Temperatur alle Keime getötet werden und der Kautschuk zur Koagulation gebracht wird. Das sich auf dem Boden von *a* ansammelnde Serum wird nach Schluß der Behandlung durch das Rohr *f* abfließen gelassen. Mittelst einer derartigen im kleinen Maßstabe hergestellten und daher auf dem Rücken eines Menschen transportierbaren Apparates können pro Tag 400—500 kg Kautschukmilch verarbeitet werden. Durch die Zuführung der obengenannten Chemikalien werden die herzartigen Substanzen in dem Saft zerstört und dadurch selbst aus minderwertigen Kautschuksäften ein gutes Produkt nach Angabe der Patentschrift erzielt.

Fluorverbindungen, insbesondere Flußsäure und saure Fluorverbindungen verwendet D. Sandmann in Berlin und behauptet, mit diesem Wege eine schnelle Abscheidung des Kautschuks, der Gutta-Percha und Balata aus den Milchsäften zu erzielen (D. R. Patent Nr. 189235, britischer Patent Nr. 10848/1907). Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man die Milch mit sehr verdünnte (etwa ½-prozentige) Lösung von Flußsäure zusetzt und hierauf damit rührt. Nach Ablauf einiger Stunden scheidet sich der Kautschuk in einer Schicht ab, während die infolge der Fluorverbindungen bei der Temperatur der Gummi usw. liefernden Läuter verzuckerten Zuckerarten bzw. zuckerähnlichen Stoffe in der Flüssigkeit zurückbleiben. Der Kautschuk wird abgenommen und nur Vorsicht abgepreßt. An Stelle der Flußsäure kann auch Kieselfluorwasserstoffsäure (5 ccm einer 10%igen Lösung auf 1 l Milchsaft), saures Fluorkalium oder kieselflußsaures Natrium, kieselflußsaures Kalium oder kieselflußsaures Zink in fester Form oder in Lösung Verwendung finden.

Um die Elastizität des Kautschuks nicht zu schädigen, hat die Fa. W. Pohl in Dortmund vorgeschlagen, als Kautschukfällmittel Kohlensäure zu verwenden (D. R. Patent Nr. 237789, britisches Patent Nr. 25173/1910, französisches Patent Nr. 421150). Zu diesem Zwecke leitet man die gasförmige Kohlensäure in den Milchsaft ein und erzielt dadurch eine augenblickliche Koagulation. Der auf diesem Wege erhaltene Gummi soll einen so starken Nerv aufweisen, daß er sich mit Hohlwalzen nicht zu dünnen Fellen auswalzen läßt. Er überzieht sich bei der Koagulierung nicht mit einem violetten Hauch und hat nach dem Trocknen, ungetrocknetem oder gerauchertem Zustande schlammfreie erhalten.

Ferner verwendet Dr. Lecron Morrison in Paris ein Gemisch von etwa 5 g Kreosot (aus Buchen), 1 g Guajakol, 100 g 90 gradigem Alkohol und Schwefelsäure (50 g auf je 2 l Wasser) zum Koagulieren des Kautschuks (französisches Patent Nr. 32024, britisches Patent Nr. 7705/1905, amerikanisches Patent Nr. 859611). 150 g dieser Lösung sollen ausreichen, um 1 l Milchsaft zum Koagulieren und gleichzeitig Antiseptisch zu machen.

Robert Renkin läßt dagegen den Milchsaft in Form eines dünnen Strahles in eine Mischung von Äthylen und Methylalkohol (Holzgeist) oder umgekehrt das Alkoholgemisch in den Milchsaft einfließen (britisches

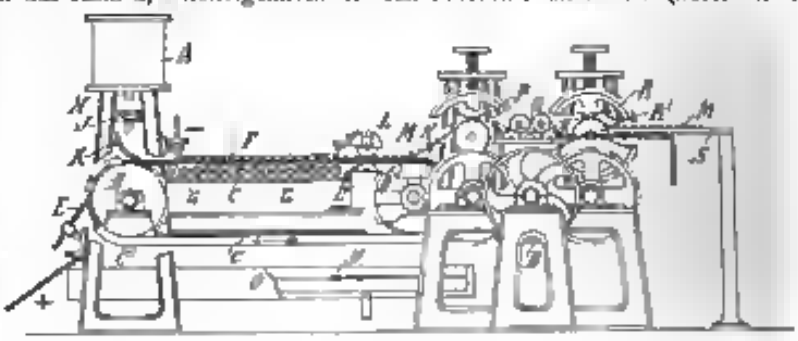


Fig. 8. (D. R.-P. 216027.)

Patent Nr 10056/1910), französisches Patent Nr 426561)

Schließlich hat man auch den Kautschuk aus dem Milchsaft der Gummibäume auf elektrolytischem Wege abgeschieden

Thomas Cockwell in Colombo (Ceylon) bei diesem Verfahren zu einem kontinuierlichen umgebildet und zu diesem Zwecke die Anode des Elektrolysenbades Band ohne Ende konstruiert, wodurch er erzielte, daß sich auf diese Weise immer neue Niederschlagsflächen dem Safte darbieten (D. R. Patent Nr 218927). Der auf die Anode niedergeschlagene Kautschuk wird dann abgehoben, so daß er in Form eines langen dünnen pauf-, waschbaren und leicht trockenbaren Bandes direkt gewonnen wird

Die zur Durchführung dieses Verfahrens geeignete Vorrichtung zeigt die aus Fig 8 ersichtliche Konstruktion Auf den hölzernen Führungsrollen B B läuft das endlose Förderband C. Da die eine der beiden Rollen indirekt mittelst eines Vorgelages betrieben wird, so läuft das Förderband mit sehr geringer Geschwindigkeit. Außerdem ist C elektrisch leitend und erhält von der Bürste E, die mit dem positiven Pole einer Dynamomaschine verbunden ist, Strom Die Oberfläche des Förderbandes stellt also die Anode dar und befindet sich über ihr eine geeignete Kathode F, die mit dem negativen Pole der Dynamomaschine in Verbindung steht. Die Entfernung zwischen C und F kann 6—15 mm betragen und können noch mehr Elektroden beweglich angeordnet sein. Der Kautschuksaft gelangt von dem Behälter A durch Rohr H nach dem Filter I und von diesem auf die Scheufel K, die ihn über die ganze Breite des Anodenbandes C ausbreitet. Bei Anwendung eines gelangenden Stromes wird der Kautschuk auf dem letzteren in Form eines körnigen Niederschlages ausgefällt und dann wird er zu weiterer Verbreitung von der Anode abgenommen. Spitzenstäbe C' verhindern den Saft seitlich über das Band hinabzufließen Die Höhe des Saftschichtes wird durch die Entfernung von der Anode zur Kathode begrenzt. Der elektrische Strom wird etwa 2 Minuten durch Saft geleitet, worauf man das Anodenband in Bewegung versetzt Der sich fortwährend abscheidende Niederschlag wird zwischen den Quetschrollen L und L' zusammengepreßt und das sich dadurch bildende Band M durch einen Schaber abgenommen. Das Serum fließt von dem Förderband in den Behälter O Das Kautschukband M wird ferner durch den Scheber den Quetschrollen P und P' angeführt, die mit gleicher Umfangsgeschwindigkeit laufen wie das Band C Die letztgenannten Walzen pressen die letzten Flüssigkeitsanteile aus dem Kautschuk heraus und führen ihn dem Wasserbehälter Q zu, woselbst er durch strömendes Bürsten mit warmem Wasser behandelt wird Endlich gelangt er durch die mit Dampf geheizten, aus polierten Metall hergestellten Druckwalzen R, R₁ die das Gummiband trocknen und glänzend machen Auf dem Tische S wird das Gut auf die gewünschte Größe zurechtgeschnitten

Als Stromstärke verwendet man im allgemeinen pro Quadratdezimeter der Kathodenoberfläche 1 Ampere bei 1/100 Volt.

Der auf diesem Wege aus einem neutralen oder alkalischen Bade gewonnene Kautschuk soll frei von allen wesentlichen Verunreinigungen sein und alkalische oder nur geringe saure Reaktion zeigen Er besitzt eine sehr glatte Oberfläche

(Fortsetzung folgt)

Referate.

Manelco de Regkni: Linoleum und seine moderne Fabrikation. (Revue de Chimie Industrielle XXII. Nr 262 S. 297—301 [1911])

Nicht weit in die Geschichte der chemischen Industrie reicht der Ursprung der Linoleum zurück. 1841 fand Grillowny einen Bodenbelag aus Korkmehl, Kautschuk und Guttapercha schätzen, jedoch wurde seine Idee erst lebensfähig als man ein Bindemittel für den Kautschuk gefunden hatte. Im Jahre 1857 machte sich F Walton die Eigenschaften der Leinöls, durch Oxydation in den festen Zustand überzugehen und doch elastisch zu bleiben, zu nutze indem er es an die Stelle des Kautschuks im Kamptulicon setzte und es bald das jetzt bekannte Linoleum, welches während der letzten Jahre eine gewaltige Verbreitung gefunden hat. — Einige Haupteigenschaften des Linoleums sind seine Undurchlässigkeit für Staub seine Wasserdichtheit und seine schlechte Wärmeleitungsfähigkeit Hergestellt wird Linoleum durch Mischung von genau bestimmten Mengen von Leinöl, gemahlenem Kork, Kreidepulver und Harzen und umfaßt folgende Hauptfabrikationsstadien 1. Oxydation des Leinöls 2. Überführung des oxydierten Leinöls in Linoxyn und dessen Trocknung 3. Umwandlung des Linoxyns in Linoleumzement, 4. Mahlen des Korkes, 5. Mischen des Korkes mit Oxyn Linoleumzement, 6. Auftragen der Masse auf das Grundgewebe und 7. das Trocknen und Bedrucken

1. Oxydation des Leinöls. Frankreich, Belgien, Bengalen, Amerika und Rußland liefern große Quantitäten an Leinöl jedoch sind nicht alle Sorten für die Linoleumfabrikation zu verwenden. Eine lange Praxis hat die amerikanischen, namentlich die La Plata-Öle ausgeschieden, da ein beim Gebrauch sehr ungünstige Ergebnisse lieferten am vorteilhaftesten verwendet man belgische oder baltische Sorten Das Leinöl läßt man nach seiner Ankunft im Werk in großen Behältern mindestens einen Monat ablagern, damit sich die Unreinlichkeiten zu Boden setzen; denn es ist immer gut, altes Öl zu benutzen Unter dem Einfluß von Wärme und in Gegenwart von borsaurem Mangan vollzieht sich die Oxydation des Leinöls an der Luft. 3000 kg Leinöl vermischt mit 1 bis kg Manganborat bringt man in einen doppelwandigen Kessel, der mit Dampf auf 100° geheizt ist Vermittelst einer Pumpe saugt man am Boden dieses Kessels das Öl ab und schafft es in einen 0 m darüber befindlichen Behälter dessen Grundplatte mit Löchern wie ein Schaumlöffel versehen ist, worauf es aus hier als Regen feinst verteilt und das Öl eine große Angriffsfläche bietend in den unteren Kessel zurückkehrt. Da das Öl denselben Vorgang etwa 35 Stunden lang durchmacht, greift ein starke Oxydation Platz Zuletzt ist es farblos außerordentlich klar, hat einen grünlichen Reflex, ist sich stark verdickt, läßt sich mit den Fingern zu Fäden ziehen und riecht deutlich nach Akrolein. Seine Trockenzeit an der Luft beträgt weniger als zwei Tage.

2. Fabrikation des Linoxyns. Das Linoxyn erhält man durch Integrieren des oxydierten Öles mit gepulverter Kreide Der dazu benutzte Apparat besteht aus einem doppelwandigen, autoklavenartigen Zylinder in dessen Innern sich eine mit Flügeln besetzte Achse befindet zum Zwecke des Durchmischens. 143 kg staubfeiner Kreide, welche in jeder Beziehung trocken sein muß und auf beim Durchreiben durch ein Sieb mit 14000 Maschen nur einen Rückstand von 1,4% hinterlassen darf bringt man in den Zylinder läßt 1500 kg oxydierten Öl dazu fließen und setzt das Rührwerk in Bewegung, wobei man innerhalb 6 Stunden nach und nach mit der Temperatur auf 67° C. geht Nach 20 Stunden unterbricht man den Prozeß und läßt die heiße Linoxynmasse, die schwammig und geld aussieht, in kleinen rechteckige Schwarzblechkästen laufen, welche behufs Verhinderung des Anklebens des Linoxyns mit einer Mischung aus 15 Gr Kreide und 100 kg Wasser vorher bestrichen worden sind. Darauf wandern die Kästen mit der Ölmasse in einen Trockenofen, der dauernd auf 50° C geheizt ist, worauf nach 48 Stunden diese Behandlung ihr Ende findet.

3. Fabrikation des Linoleumzements. Der Linoleumzement ist das eigentliche Bindemittel für das Korkmehl und wird durch Zusammenschmelzen des Linoxyns mit dem Kauridopal und dem Kolophonium erhalten, welch letztere Körper dazu dienen sind, dem Linoleum eine biegsame Steifheit zu geben, doch darf man ihre Mengen nicht zu groß wählen, da sonst das Linoleum bricht. Die Herstellung des Linoleumzements wird in einem doppelwandigen Kessel vorgenommen der mit Dampf von 6 Atmosphären Spannung geheizt wird, welcher weiter in seinem Innern mit einem Rührwerk ausgerüstet ist und der zwecks Entleerung mit seiner Öffnung nach unten geneigt werden kann. Zuerst trägt man in den Kocher 114 kg Kolophonium in Stücken ein und bringt es zum Schmelzen, worauf man mit einem Desintegrator feinst zu Pulver gemahlenen Kauri in Menge von 42 kg hinzufügt, um dann 300 kg Linoxyn, das durch Durchlaufen zwischen Granitwalzen zerkleinert worden ist, hinzuzuschütten. Das Rührwerk wird in Bewegung gesetzt, das Linoxyn wird in der Hitze Kauribaumöl flüssig, doch geht die Masse nach

5 Stunden in den zähflüssigen Zustand über und wird durch Walzen der Kochpfanne zwischen ein durch Wasser kühlgehaltenes Walzenpaar, welches Stücke, die sich dünn dünsten zermalmt hineingeschüttet. Von den Walzen kommt nun der Zement ab und dringt ihn in grob 70—80 kg fassende eiserne Kästen aus denen er sich dem Abkühlen in eine Vorratskammer geschafft wird. In dir er unter Zwischenstreuen von Kreide in Haufen aufgestapelt wird. Man muß ihn dort mindestens 4 Monate liegen lassen, da frischer Zement Brüchigkeit und Mangel an Zusammenhalt des Linoleums verursacht. Es geht mit dem Zement durch das Altern eine Veränderung wie beim Lack vor sich, die den Praktikern wohl bekannt ist, aber noch dieser klare Erklärung gefunden hat, denn spricht man von mehrmaligen Reaktionen, welche allmählich hervorrufen, die aber sicher andere sind als die bei jenen Lacken vorgenommen. Behufs Durchführung einer regelmäßigen Linoleumfabrikation muß man ein bestimmtes Vorrätigen an Zement haben.

4. Das Mischen des Kordes. Der Kord wird in großen Mengen von Spanien, Portugal, Algerien und Rußland geliefert. Die in der Umgegend von Odessa vorkommenden Korkeichen sind dafür bekannt, daß sie ein für die Linoleumfabrikation ganz besonders gutes Produkt ergeben. Man unterscheidet männlichen und weiblichen Kork. Der ersteren bildet die zweite Entwicklung, die ungefähr 6—7 Jahre lang in genommen wird, bis sich eine neue Korkschicht entwickelt hat, die dann den weiblichen Kork, welch letzteren allein für die Linoleumfabrikation zu gut machen ist, vorstellt. Dem männlichen Kork mangelt nämlich die Elastizität, er ist außerordentlich porös, enthält sehr viele Unreinlichkeiten und Fremdkörper in seinen Poren. Hauptsächlich die Adfälle von den Korkverfertigungen, die manchmal ganz beträchtliche Mengen bis zu 40 pCt. darstellen, und deren anderweitige Verwertung Schwierigkeiten bietet, benutzt man zum Herstellen von Linoleum. Ob nun der Kork mit den Werken in Form von Spänen, Platten oder anderen Adfällen eintrifft, stets unterliegt er demselben Verfahren um in ein feines Pulver verwandelt zu werden, indem er zuerst von Steinchen, Eisenteilchen usw. befreit wird, während Staubteile und zerreibbare Erden durch ein Sieb, welches er passieren muß, entfernt werden. Dann wird er vermittelst einer Schrotmühle in gleichmäßige Stücke in der Größe einer dicken Erbse zerbrochen und hierauf einem Mahlgang zugeführt, der dem der Getreidemühle ähnlich ist. Die dritten Steine werden aus vulkanischer Lava angefertigt, während die französischen Steine nicht zu gebrauchen sind, da sie sich zu schnell glatt schleifen. Von den Mahlgängen befördert ein Elevator den Korkmehl in einen Sichter, wobei man je nach der Linoleumqualität, welche man erzeugen will, verschieden feine Siebe einsetzen muß. Die größeren Korkteile geben das elastischste Linoleum, aber eine mangelhafte und rauhe Oberfläche. Das feine Mehl fällt in Säcke, die man 20 kg schwer macht und in eine auf 40° C geheizte Trockenkammer schafft, wo die Kork in etwa 24—30 Stunden seine äußere Feuchtigkeit verlieren soll, während dagegen die größeren Stücke wieder zur Mühle zurückgehen.

5. Das Mischen des Korkmehls mit dem Zement. Die für das Mischen benötigten Maschinen sind so angeordnet, daß die Masse gleich von einem Mischer in den anderen fällt und zu diesem Zwecke in einem Gebäude mit 7 Stockwerken übereinander aufgestellt und vermittelst Klappen und Eisenbahnen verbunden. Ganz oben wiegt man die notwendigen Materialien, die durch Fahrstühle dahin gebracht werden, bei Verhältnissen, die je nach der Linoleumsorte verschieden sind, ab. Bei einfarbigem Linoleum hat man mit 4 Qualitäten zu rechnen, welche mit den Buchstaben A, B, C, D und D bezeichnet werden und deren Unterscheidungsmerkmale allein in ihrer Stärke und in der Feinheit des Korkmehles begründet sind.

Die 1. Qualität mit der Bezeichnung Line A ist 3,9 mm stark.
" 2. " " " " " B " 3 " "
" 3. " " " " " C " 2,5 " "
" 4. " " " " " D " 2 " "

Außerdem gibt es noch eine weitere Qualität D' oder Line zum Bedrucken.

Die Länge der Linoleumbahnen beträgt bei 1,828 m Breite 500, 1500, 2000 und 200 m. Für je ein laufendes Meter Linoleum wiegt man um die besten Resultate zu erhalten, nachfolgende Mengen an Materialien ab.

	Line A	Line B	Line C	Line D	Line D
Korkmehl	3,100 kg	2,600 kg	1,700 kg	1,600 kg	1,400 kg
Linoleumzement	2,010 "	2,210 "	1,510 "	1,200 "	1,010 "
Oxydes	0,950 "	0,740 "	0,400 "	0,420 "	0,310 "
Adfälle		—	—	0,200 "	0,310 "

Den Adfällen erhält man durch Vermischen von Fleck Linoleum, gebrochenen Stücken u. dergl., doch wird er nur für geringere Linoleumsorten benutzt, da die damit hergestellte Ware weniger elastisch und gleichmäßig ist. Will man z. B. ein lerrotes Linoleum fabrizieren, so nimmt man einen 70 kg wiegenden Sack Kordmehl, fügt 17,020 kg in Stärke gemischte Tonerde und eingewärmten Linoleumzement und zum Färben 0,010 kg roten Ocker hinzu, welche Materialien möglichst sorgfältig mit einer Holzschaufel auf dem Fußboden durchgemischt werden, um dann in den Trichter des ersten Mischers, der das gesamte Gemenge auf einmal aufzunehmen hat, geworfen zu werden. Die erste Mischmaschine ist eine Dreiwalzenmaschine, bei der zwei Walzen nebeneinanderliegen und die dritte in der Mitte darunter angeordnet ist. Ein Zylinder durch den eine mit Flügeln besetzte Welle gesteckt ist, die 2000 Umdrehungen in einer Minute macht, stellt die zweite Mischmaschine dar, in der die aus der Dreiwalzenmaschine hineingefallene Masse feinst verteilt wird. In einem Stockwerk darüber befindet sich die wichtigste von allen Mischmaschinen. Dieser besteht aus einem horizontalen beheizbaren Zylinder, der mit einer mit Messern versehenen Achse durchzogen ist und an dessen einer Endseite eine von Löchern durchbrochene Platte den Abschluß bildet. Aus dieser stellt man sich diese Maschine in Form der in den Küchen gebräuchlichen Fleischmaschinen vor, aber in großen Dimensionen. Die auf die Achse aufgesteckten Messer sind aus Chromstahl und haben zwei Kanten deren Schneiden gegen die Austrittsöffnung gerichtet sind und die sind zwischen am Zylinder befestigten Abstreichmessern hindurchbewegen. Hierin wird die Linoleummasse so vorzüglich gemischt, daß man mit dem bloßen Auge die einzelnen zusammengekneteten Bestandteile nicht mehr zu unterscheiden vermag. Die nächste Maschine, in welche die Masse hineinfällt, ist ein Zweiwalzenwerk, dessen eine Walze hohl, dessen andere dagegen voll ist, so daß sich hieran das Linoleum nunmehr wieder in in Form dünner Häute durch ein Abstreichmesser entfernt wird. Darauf folgt ein Zweiwalzenwerk mit Kratzer, das in gleicher Weise arbeitet wie das vorher beschriebene Walzwerk, nur daß an Stelle des Abstreichmessers eine mit Stundeln besetzte Walze die Masse von der kalten Walze in dünnsten Stücken abreißt.

6. Auftragen der Masse auf das Grundgewebe. Das Grundgewebe, welcher der Linoleummasse den Halt gibt, besteht aus Jute, von der man serielle Stücke zusammenlegt, bis man die erforderliche gesamte Länge des Linoleumbahn erreicht hat. Um die Masse auf die Jute aufzudringen, benutzt man einen Kanalen der aus einem Satz Walzen besteht, welche auf 121° C geheizt sind und zwischen die das Grundgewebe eingeführt wird. Ein endloses Transportband führt dem Kalander zum Kratzer die lose Masse zu, der sie auf die Jute aufreibt, welche von einer Holzrolle abgewickelt wird, dann, um etwige Falten daraus zu entfernen über eine Spreizrolle läuft, weiter zwecks Beseitigung von Feuchtigkeit, die den Porthaften der Linoleummasse beeinträchtigen könnte, über eine im Innern auf 200° erhitzte eiserne Walze geleitet wird und von erst die Kalanderwalzen erreicht. Auch die fein zerteilte Linoleummasse gelangt nicht vom Kratzer unmittelbar zwischen die Kalanderwalzen, sondern wird vielmehr durch einen mit Dampf von 6 Atmosphären Spannung erwärmten Kasten geführt, wodurch sie stark erhitzt wird. Sobald die Linoleumbahn die Preßwalzen verlassen hat, kommt sie sofort zwischen ein Walzenpaar, das mit Wasser dauernd kühl gehalten wird, denn eine Abkühlung würde ihre Oberfläche rauh und schwammig machen. Zu jeder Seite dieser Walzen befindet sich ein Stahlmesser, welches die Teile des zusammengepreßten Linoleums abschneidet, welche über das Grundgewebe hinausgetreten sind. Da die ungeschützte Jute die Neigung hat, sich mit Feuchtigkeit zu belasten, wodurch sie geschwächt und ihrer Widerstandsfähigkeit beraubt wird, überzieht man sie mit einer Rückseitenfarbe, die man vorteilhaft folgendermaßen zusammensetzt:

100 kg Harzöl
80 " rohes Leinöl
80 " Lackasphalt,
20 " Sikkativ,
15 " Glättefirnis (Halle di Ithange),
200 " gepulverte Kreide,
100 " roten Ocker,
20 " angeriebenen Schwarz,
12 " Naphtha (White spirit).

Mit der angegebenen Menge kann man 300 laufende Meter Ware färben.

7. Das Trocknen und Bedrucken. Das Linoleum wird jetzt den Trockenkammern zugeleitet und dort in Falten von 1,8 bis 2,4 m Länge aufgehängt. Nachdem es bei einer Temperatur von 65—70° C. 48 Stunden darin verweilt hat, wird es herausgezogen und zu Lager oder zum Verkauf gebracht. Wenn das Linoleum trocken ist, kann es mit allen möglichen farbigen Mustern bedruckt werden.

Felix Fritz.

Bücher-Besprechungen

Anwendung physikalisch-chemischer Theorien auf technische Prozesse und Fabrikationsmethoden von Prof. Dr. Robert Kremann (Graz). — Mit 35 in den Text gedruckten Abbildungen. — Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. — Preis Mk. 9.60.

Viel häufiger als man im allgemeinen annimmt, besteht ein Zusammenhang zwischen technischen Prozessen und physikalisch-chemischen Tatsachen. Für unseren Leserkreis kommt z. B. in Betracht der Leinölfirnisprozeß, der im Wesen in einer Sauerstoffaufnahme besteht, welche einerseits durch Mangan-, Kobalt- und Bleiverbindungen beschleunigt wird, diese Substanzen sind also Autoxydationskatalysatoren, welche die Entstehung eines primär wirkenden Autoxydationsmittels beschleunigen, das Studium autokatalytischer Vorgänge befördert daher auch das Verständnis des Vorganges der Linoxyn-Bildung und die z. B. Gummi da verursacht, den — partiellen Autoxydationsprozeß in hohem Maße beschleunigenden — Einfluß der Lichtstrahlen, spez. der Strahlen kurzer Wellenlänge auch für den Trockenprozeß des Leinöls nutzbar zu machen. — Die Anwendung der Gleichgewichtslehre hat W. Hinrichsen und seine Mitarbeiter zu schönen Resultaten beim Studium der Kautschuk-Vul-

Digitized by Google

kanisation geführt und kann vielleicht auch für die Regenerationsprozesse von Altgummi von Bedeutung werden. — Bei der Fällung aus Tierfasern spielen Adsorptionsvorgänge eine Rolle. — Systeme mit zwei dünnen Schichten sind von Bedeutung für die Theorie der Seifenkondition. — Das Studium der Kongo-Lösungen für kolloidale Lösungen ist für die Abscheidung der Kautschuks aus Pflanzensaft und der Gummen aus tierischer Milch von Wichtigkeit. — Für Ueberführung von Oelsäuren (bzw. Triolein) in Stearinsäure (bzw. Tristearin) kommen katalytische Prozesse in Betracht. — Diese Beispiele zeigen, daß es nicht für den Praktiker sehr nützlich ist, die ganze Theorie der physikalischen Chemie zu beachten, denn letztere ist einerseits zahlreiche empirische Erfahrungen der Technik zu erklären vermocht, andererseits auf mehrfache neue Verfahren befruchtend gewirkt. — Prof. Kommerell hat schon seit einer Reihe von Jahren in einem besonderen Kolleg den Studierenden der Grazer Universität ein zusammenhängendes Bild der Anwendung und Bedeutung der einzelnen physikalisch-chemischen Theorien auf technische Probleme gegeben und dasselbe in vorliegendem Buche, das den 34. Band der Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden bildet, weiteren Kreisen zugänglich gemacht. Das Buch enthält in folgenden Kapiteln die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie — Weitere spezielle Anwendungen der Massenwirkungsgesetze und den Einflüssen der Temperatur auf die Gleichgewichtskonstante — Die Dissoziationsspannung. Anwendung der Phasenlehre — Die Anwendung der Phasenlehre auf heterogene Systeme — Die Umwandlungserscheinungen bei den hydraulischen Bindemitteln. — Weitere Anwendungen der Phasenlehre. Der Verteilungssatz. Absorptionsverbindungen. Katalyse. Sulfosäure. -s.

Fromage J. G. Ballaz. Industries du Lactose et de la Caséine végétale de Soja. — Librairie Bernard Tignol, Paris, 6 bis, Quai des Grands-Augustins. — Preis Fr. 5.—.

Verfasser hat sich zunächst die Aufgabe gestellt, auf die Nutzbarmachung der Magermilch zur Herstellung von Milchzucker (Lactose) aufmerksam zu machen, dann hat dann dann geführt, die gesamte industrielle Milchverwertung (Fabrikation von Butter, Käsen, sterilisierte und pasteurisierte Milch etc.) in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. — Das erste Kapitel behandelt die Chemie der Lactose, das zweite die Butter- und Käsefabrikation, wobei die Einrichtungen zur Verarbeitung von 10000 Liter Milch täglich kalkuliert sind. Im dritten Kapitel ist die industrielle Herstellung des Milchzuckers an Hand zahlreicher Abbildungen beschrieben, wir finden weiter darin eine Kostenberechnung für die nötige maschinelle Anlage, sowie eine Kalkulation für den Betrieb, danach würde sich bei Verarbeitung von 10500 Liter Magermilch auf Milchzucker ein Nutzgewinn von 60000 Frcs. per Jahr ergeben. — Der Autor hat dem Buche dann noch einen weiteren Teil angefügt, der die Pflanzenmilch und die Caseïn der Sojabohne behandelt. Seit dem russisch-japanischen Kriege ist man auf diese in der Mandschurei, Indochina etc. eine große Rolle spielende Hülsenfrucht aufmerksam geworden und importiert solche direkt in großen Mengen nach Europa. In Indochina z. B. bilden Milch und Käse aus Sojabohnen die allgemeine Volksnahrung, in Europa ist dort wenig bekannt. Ballaz beschreibt zunächst die Gewinnung der Sojamilch, dann deren mikroskopische Untersuchung (wir teilen solchen anderen Stellen mit), anschließend ein Kapitel über Pflanzenmilchkäse, dann über Pflanzenmilch für gewöhnliche Zwecke, die Herstellung dieser Caseïne wird genau beschrieben, die nötige Fabrikationseinrichtung, sowie die Herstellungskosten der Sojacaseïne kalkuliert, endlich Verwendungsmöglichkeiten für dieses Produkt angegeben. Das vorliegende Buch bildet das Band Nr 144 der Bibliothèque des actualités industrielles. — In Frankreich hat man stets der industriellen Chemie besonderes Interesse entgegengebracht. Tatsächlich besitzen wir in Deutschland keine ähnliche direkt die Bedürfnisse der Praxis berücksichtigende Schule wie die Ecole centrale des arts et manufactures, aus der so viele französische Industrielle hervorgegangen sind, und so dürfen Publikation das vorliegende sehr interessante und empfehlenswerte Werkchen unsere geschätzten Mitarbeiter Prof. Ballaz gehört. -s.

Das Wasser in der Textilindustrie. Von Dr. E. Rüstenpaul in Chemnitz. — Mit 23 Abbildungen. — Verlag Max Cullegnum in Leipzig. — Preis Mk. 1.—.

Das erste Kapitel dieses von einem erfahrenen Fachmann gemeinverständlich und lebendig geschriebenen Büchleins behandelt die Beschaffenheit und die Anwendungsgebiet des Wassers in der Färberei, Bleicherei und Appretur, das zweite die Beseitigung des Wassers in der Textilindustrie, wobei sehr ausführlich und an Hand zahlreicher Abbildungen auf die Methoden der Klärung, der Enthärtung, Entsäuerung und Reinigung sowie der Abwehr des salpetrigen Säure eingegangen wird. Der dritte Abschnitt bringt Angaben über die Untersuchung des Wassers in der Textilindustrie, während der letzte die Wasserreinigungsanlagen behandelt. — Das ca. 90 Seiten umfassende Büchlein dürfte den Praktikern ein willkommener Führer und Ratgeber auf diesem recht wichtigen Gebiete sein. -s.

Abwässer- und Entwässerungsfragen in der Textil-Industrie von Dr. E. Rüstenpaul in Chemnitz. — Mit 18 Abbildungen. — Verlag Max Cullegnum in Leipzig. — Preis Mk. —.80.

Der Autor hat in einer Reihe von Vorträgen in der Ortsgruppe Chemnitz des Deutschen Färberverbandes sich die Aufgabe gestellt, eine allgemein faßliche und leichtverständliche Einführung in zwei für den Textil-Industriellen höchst wichtige Gebiete — Abwässer und Entwässerung — zu geben. In ähnlicher Weise wie früher seine Vorträge über „Das Wasser in der Textil-Industrie" sind dann auch obige Vorträge in Broschürenform erschienen und dürfte der billige Preis der ca. 80 Seiten umfassenden Büchleins dazu beitragen, demselben eine weite Verbreitung zu sichern. Rüstenpaul behandelt zunächst die Abwässerreinigung, dann die Abwässerverwertung; letztere wird entweder mit Rücksicht auf die Allgemeinheit und auf den eigentlichen Betriebes oder aber sie wird zur Rückgewinnung noch verwertbarer Stoffe unternommen. — Die Reinigung außerhalb ist entweder eine mechanische oder adsorbierende oder chemische Reinigung, besonders ausführlich und mit Zeichnung die auf der Dresdener Hygiene-Ausstellung gezeigten Verfahren wird das biologische (oder Oxydations-) Verfahren besprochen, weil es auch andere organische Verbindungen wie Stärke, Gerbstoffe, Farbstoffe und den stickstoffhaltigen, fäulnisfähigen Stoffen unschädlich zu machen imstande ist und daher für die Wässer der Textilindustrie besonders geeignet erscheint. Spezielle Berücksichtigung findet auch die Anlage der Emscher Genossenschaft Essen Ruhr bei der mechanische und biologische Kläranlagen kombiniert sind. Die Reinigung innerhalb der Betriebe wird z. B. auf Rückgewinnung des Fettes aus den Wollwaschwässern bezw. des Seifenbädern der Seidenfärberei, die Wiedergewinnung des Antichlors und den Waschwässern bei der Mercerisation etc. angewandt. — Die Entwässerungsanlagen ist von Bedeutung nicht aus Gründen der Unfallverhütung oder Arbeitergesundheit, sondern um einen besseren Ueberblick über den Betrieb zu haben und Maschinen und Waren zu konservieren bezw. zu schützen. Autor geht zunächst auf die physikalischen Grundlagen der Nebelbildung ein, bespricht dann die Maßnahmen und zeigt die Abhilfe durch natürliche resp. künstliche Lüftung oder künstliche Erwärmung, noch besser Kombination der beiden, gründlichen Luftwechsel und möglichste Erwärmung der angefeuchteten Luft zum Schlusse werden Entnebelungsanlagen, wie solche z. B. die Firma Bauer Schilde liefert, veranschaulicht. — Das aus der Praxis für die Praxis geschriebene Büchlein ist recht zu empfehlen. -s.

Patent-Bericht.

Kolloidale Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent 433956. A. F. Fuchs. Plastische Masse, die sich in Wasser auflösbare, seide- oder baumwollähnliche Fäden enthält und Verfahren zu ihrem Herstellung. Die Masse wird gewonnen durch Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Gelatine. In einem mit Dampfmantel versehenen Gefäß läßt man bei etwa 80—100° auf ungefähr 7 L. Ammoniumsulfatlösung von 20% unter fortwährendem Umrühren 1 L. Gelatinelösung von 10% einwirken. Zum Schluß reicht man dem Gefäßen eine plastische Masse an, die durch Dekantieren abgetrennt wird. Die überstehende Flüssigkeit, die noch Ammoniumsulfat enthält, wird auf dieses Salz verarbeitet. Die plastische Masse wird in einen zweiten Behälter gebracht, durch um das Heizter geleitetes Dampf dünnflüssig gehalten und unter Druck durch ein Rohr, das in einer Spitze endigt, ausgepreßt. Die Spitze braucht nicht sehr fein zu sein, durch einen um sie gelegten Mantel, durch den Wasser geleitet wird, wird sie auf geeigneter Temperatur gehalten. Durch die Temperatur wird die Feinheit der gebildeten Fäden bestimmt. Der Druck, unter dem die plastische Masse austritt, wird durch Preßluft erzeugt. Der gebildete Faden läuft über eine Trommel und dann durch mehrere Bäder, in denen er wasserunlöslich gemacht wird, z. B. durch ein 1%iges Kalium- oder Ammoniumbichromatbad, durch ein 1%iges Natriumbisulfitbad und schließlich durch eine 15%ige Ammoniumsulfatlösung. Ammoniumsulfat dann noch das vorhergehenden Bädern zugesetzt werden. Die erhaltenen Fäden können bei 100° C. getrocknet werden ohne zu schmelzen. E.

Französisches Patent 43d 602. J. Bourgeois, E. Niaudet und Gilbert Clerey. Verfahren zur Filme, Bänder, Fäden usw. aus Chardonnetseide durchsichtig zu machen. Das Verfahren besteht darin, daß man die zu behandelnden Fäden usw. in einem Bade aus Petroleum oder leichtem Öl. Das imprägnierte Material trocknet beim Herausnehmen aus dem Bade aus selbst und fast sofort. Besonderes Trocknen ist nicht nötig. Man kann dasselbe Ziel auch erreichen durch Zusatz geeigneter Mengen von Petroleum bei der Herstellung der Seide, Filme usw. S.

Französisches Patent 134864. G. Cahen. Neue Produktionsmethode und Gemische für Fäden usw. und Verfahren zu ihrer Herstellung. Das Verfahren besteht darin, daß man Kolloidium, Alkoholmischung, Natriumformiat, Salpetersäure und Wasser zusammenbringt. Je nach den herzustellenden Produkten werden die Mengen der Bestandteile abgeändert. Für kolloidale Fäden werden z. B. genommen:

Kolloidium	100	Gewichtsteile.
Chlorkaliumlösung	20	„
Natriumformiat	4—12	„
Salpetersäure	4	„
Wasser	40—60	„

Man rührt mehrere Stunden stark durch, bis die viscose Masse vollkommen homogen geworden ist und flüssig wie Glycerin oder

Google

dicken Oel ist. Man läßt mehrere Stunden stehen und dekantiert oder filtriert. Das Produkt ist dann fertig zum Gebrauch. Es läßt sich ohne Druck versponnen, er fließt nur durch seine Schwere aus den Spinnöffnungen aus und erstarrt an der Luft beinahe beim Austreten aus den Spinndüsen. Die erhaltenen Fäden sind nach der Desinfektionslösung mittels z. B. Ammoniumsulfid deutlich weich, elastisch und widerstandsfähig ihre Wasserfestigkeit ist größer als die nach anderen Verfahren hergestellten Fäden. Sie verdanken diese Eigenschaft der erreichten Einwirkung von Natriumform at, Chloraluminium und Salpetersäure. S.

Britischer Patent 1021 vom Jahre 1911 Th. W. Fox in Cleveland, Cincinnati und W. Myers in Akronville. Verfahren zur Vorrichtung zur Behandlung elastischer Fäden. Man damit Vorrichtungen zur Herstellung künstlicher Fäden, bei denen der Faden von der Spule abgewunden, durch die Drehung der Spulenträger gewirbelt und schließlich gehaspelt wird, wobei die einzelnen Operationen gleichzeitig ausgeführt werden. Ferner sind Vorrichtungen bekannt, bei denen der Faden gewirbelt und gehaspelt wird, die Haspel aber für sich beweglich sind. Vorliegende Erfindung besteht darin, daß eine Vorrichtung, bei der der Faden von der Spule abgewunden, durch die Drehung des Spulenträgers gewirbelt bei seinem Gange durch die Maschine mit Wasser oder Säure oder einer anderen Flüssigkeit behandelt und nicht gehaspelt wird und diese einzelnen Operationen gleichzeitig ausgeführt werden. Die an beiden Seiten der Vorrichtung angeordneten rotierenden drehbaren Spulenträger sind von Spulenhalsen umgeben, die die von den beweglichen Spulen bei der Drehung abgeschleuderte Flüssigkeit auffangen. Der über den Spulenkopf abgezogene Faden wird durch die Drehung der Spule gewirbelt, er geht dann über einen Fadenführer nach dem Haspel, der verstellbare Arme hat und durch Reibungsräder bewegt wird. Durch einen Fußhebel kann der Haspel ein- und ausgeschaltet werden. Zwischen dem Fadenführer und der Spule und einem Fadenführer um den Haspel ist ein Gefäß mit Wasser oder Säure angeordnet, in welchem sich eine Walze dreht, die die Flüssigkeit auf den Faden überträgt. Oder der Faden wird durch geeignete Führung durch die Flüssigkeit geleitet. S.

Britischer Patent 9356 vom Jahre 1911 The Palatine Artificial Yarn Company Ltd. in Manchester. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide und ähnlicher Produkte. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung künstlicher Seide aus Lösungen von Zelluloses in Kupferoxydammoniak oder einer anderen Kupferverbindung. Es wurde gefunden, daß die in üblicher Weise hergestellten Lösungen sich in Berührung mit Luft verändern dadurch, daß der Sauerstoff der Luft auf die Zellulose oxydierend wirkt. Die dann durch Säuren oder Alkalien gefällte Zellulose gibt ein weniger haltbares Produkt als eine Zellulose, die keiner Oxydation ausgesetzt gewesen ist, das Produkt ist weniger fest und weniger elastisch. Um diese Nachteile zu vermeiden, wird nach dem vorliegenden Patent das Auflösen der Zellulose die verschiedenen Behandlungen der Lösung und das Fällen unter Ausschluß von Oxydation vorgenommen. Es wird im Vakuum oder unter Verwendung einer inerten Gases oder unter indifferenten Flüssigkeiten gearbeitet. Die Auflösung der Zellulose in der Kupferlösung wird beispielsweise vorgenommen in einer geschlossenen Mischmaschine aus der die Luft durch Auspumpen entfernt ist, oder in der in bekannter Weise ein Vakuum erzeugt ist und aufrechterhalten wird, oder in die ein inertes Gas, z. B. Stickstoff, eingeleitet oder eine indifferente Flüssigkeit, z. B. Benzol eingebracht ist. Die erhaltene Lösung wird in der üblichen Weise weiterbehandelt z. B. durch das Filter geleitet, in den Druckdraht gebracht und bis zum Fällen im Vakuum oder sonstwie vor Oxydation geschützt gehalten. Das Verfahren gestattet die Lösung lange Zeit unverändert aufzubewahren, es ist auch anwendbar für andere Zelluloselösungen oder Lösungen von Zellulosederivaten z. B. von Viskose, die ebenfalls gegen Luft oder andere Oxydationsmittel empfindlich sind. Die Erfindung ist von G. Dilthey in Verviers (Belgien) mitgeteilt. S.

Britischer Patent 24044 vom Jahre 1911 J. E. Bonnadrugas in Thone bei Vienne. Verfahren zum Koagulieren von Viskose. Zum Koagulieren von Viskose sind alle Salze, auch Ammoniumsulfat, die Alkalichloride und -chlorate vorgeschlagen worden. Ammoniumsulfat ist zweifellos eine der besten Fällmittel, doch steht sein verhältnismäßig hoher Preis einer allgemeinen Anwendung entgegen. Vorliegende Erfindung besteht darin, auf der Fällung von Viskose mit löslichen Thiosulfaten, z. B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumthiosulfat. Die Einwirkung der Thiosulfate auf Viskose findet in bei gewöhnlicher Temperatur doch beschleunigt einer Temperaturerhöhung die Zersetzung. Neben der unsetzenden Wirkung über die Thiosulfate noch die Wirkung aus, daß sie ungefährliche Lösungsmittel für Alkalipolysulfide sind, welche die Viskose verunreinigen. Neben der Fällung der Xanthogenate findet also gleichzeitig eine Bindung statt. Die Kosten sind bei dem niedrigen Preis der Thiosulfate gering. Ein brauchbares Fällbad besteht z. B. aus 1 Teil kristallisiertem Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in 1 Teil Wasser bei 50° C. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D.-R.-Patent Nr 243346 vom 1. 12. 1909. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig und Walter Ostwald in Bandow, Bez. Lebus. Verfahren zur Verhinderung oder Verlangsamung des Verderbens von fertigen Gummigegenständen. (Zusatz zum Patent 231310 vom 1. November 1908.) Die Gegenstände werden nach dem Vulkanisieren mit neutralen oder basischen aromatischen oder aromatischen stickstoffhaltigen Körpern, Alkaloiden oder deren Lösungen oder Gemischen imprägniert. Man bestreicht z. B. einen Pneumatikmantel innen und außen mit einer 10prozentigen Lösung von Dimethylanilin in Benzol und läßt der Reifen, bevor man ihn in Benutzung nimmt, trocknen oder man tränkt eine 4prozentige Lösung von Chinolin in Benzol, läßt in dieser den Luftschlauch einen Pneumatik 10 Minuten durchquellen und läßt den Reifen vor dem Einziehen und vor der Benutzung bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. K.

Französisches Patent Nr 431818. Marc Wilmet Fisk und Adolphe Kuhlmann. Verfahren zur Herstellung gummierlicher Gegenstände. Trocenolarlarrhaman, Guttiballata und anderen Gegenstände tallwaine oder gummiartigen Kautschuk. Man dringt den für den betreffenden Gegenstand als Grundlage dienenden Stoff in einen Vakuumkammer unter Wärme einer halbflüssigen oder pastösen Kautschukmischung aufbeiden, setzt allen unter Druck und bringt in in einer Form unter Vakuum, worauf man bei trockener Wärme (135—150° C) im Vakuum vulkanisiert. K.

Französischer Patent Nr 433329. Charles Kolb. Verfahren zur Herstellung von Fässern durch Pressung. Die aus je einem oder zwei symmetrischen Teilen geformten Fässer werden aus Holzstand und Magnesiumschlorid hergestellt. K.

Britischer Patent Nr 4610/1910. Frederic Edward Matthews und Edward Halford Strange in London. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk und einem Zwischenprodukt. Man unterwirft ein ganz verwendbares Harz oder dergl. einer hohen Temperatur (250—450° C) und das dabei erhaltene Produkt einer fraktionierten Destillation. Die Fraktion 30—40° C enthält Isopren, das durch Kondensation und Polymerisation in Kautschuk übergeführt werden kann. K.

Britisches Patent Nr 4540/1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Gemische von Isopren und Erythren werden etwa 48 Stunden in einem Autoklaven auf 120° C erhitzt. Erneuert dann man die Polymerisierung der genannten Substanzen beschleunigende Säuren und Salze zusetzen. K.

Britisches Patent Nr 12477/1911. William Wallace Wildman und James Christy in Adson (Ohio). Verfahren zum Entschwefeln und Sekundärmachen von Kautschuk. Der zerkleinerte Kautschuk wird unter bei Atmosphärendruck in einer Salzsäurelösung, alsdann in einer schwachen Alkalikarbonatlauge in einem offenen Gefäß und schließlich in einem geschlossenen Gefäß unter Druck mit Alkalikarbonatlösung mit höherem Gehalt an kaustischem Alkali gekocht. K.

Britisches Patent Nr 17124/1911. Fiacre W. Hentrich in Hawdon. Verfahren zur Entfernung von Kautschuk. Der Deckel der Vorrichtung trägt eine luftdicht verschließbare Einfüllvorrichtung, die eine drehbare mit Armen ausgestattete Welle enthält. K.

Britischer Patent Nr 20/1911. William Clarkson in Lorenskogen. Behandlung von Milchdrillen aus Brabanduk- oder anderen Pflanzen. Man benutzt zur Koagulierung, Reinigung und Sterilisierung der Milchsäfte eine Lösung von Alkohol (Methylalkohol oder Gemisch dieses mit Äthylalkohol) Wasser und Aldehyd. K.

Schweizerischer Patent Nr 52116. Dr. Heinrich Linnekugel in Feuerbach bei Stuttgart (Deutschland). Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Fasermaterial wird mit Leimlösung einem hygroskopischen einen gerbenden Mittel, sowie mit Öl und einem harzartigen Körper verarbeitet. K.

Schweizerische Patent Nr 52118. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutschland). Verfahren zur Darstellung einer dauerhaftigen Substanz. Man erwärmt 7 γ-Dimethyl-α γ-butadien eventuell in Gegenwart eines indifferenten Mittels. K.

Schweizerisches Patent Nr 52149. Franz Malarr in Herrnsdorf bei Weimar (Deutschland). Verfahren zur Herstellung von Holz- oder Stahlartigen nachahmenden Körpern. Verschiedene gefärbte Massen, die je in einer Flüssigkeit suspendiert sind, werden abwechselungsweise auf eine Unterlage aufgetragen (aufgespritzt) nötigenfalls geglättet und jede frische Schicht wird vor dem Auftragen einer neuen Schicht getrocknet. K.

Schweizerisches Patent Nr 52200. Nederlandsche Vereeniging Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij in Amsterdam (Niederlande). Anlaufende Stoffe werden angekocht und die dabei erhaltenen Brüche bis zur deutlich eisten Reaktion verrührt. Schließlich werden die von den entstandenen Niederschlägen getrennten Lösungen eingedampft. K.

Schweizerisches Patent Nr 52201. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld (Deutschland). Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk ähnlichen Stoffes. Erythren (Divinyl) wird in Gegenwart eines die Polymerisation befördernden Mittels oder eines Lösungsmittels erhitzt. K.

Schweizerisches Patent Nr 52256. Hugo Zwicki-Blum in Zürich (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von Emaillen. Binnenteilchen werden mittels Teerprodukten mitgemischt

Digitized by Google

plich gemacht, worauf die so behandelten Körner mit einem Bindemittel (Wasserglas mit Asbestpulver) zu Formkörpern gepreßt werden. K.

Schweizerisches Patent Nr. 42182. Société Anonyme pour le Commerce & L'Industrie du Caoutchouc in Andenne (Belgien). Verfahren und Maschine zur maschinellen Fabrikation von Kautschukartikeln. Die durch Tauchen hergestellten oder aus einzelnen Teilen zusammengesetzten Werkstücke werden auf Formkörper aufgebracht, auf diesen durch Vulkanisierbäder gehärtet und sodann aufgeblasen. Die ganze Arbeit erfolgt mechanisch. H.

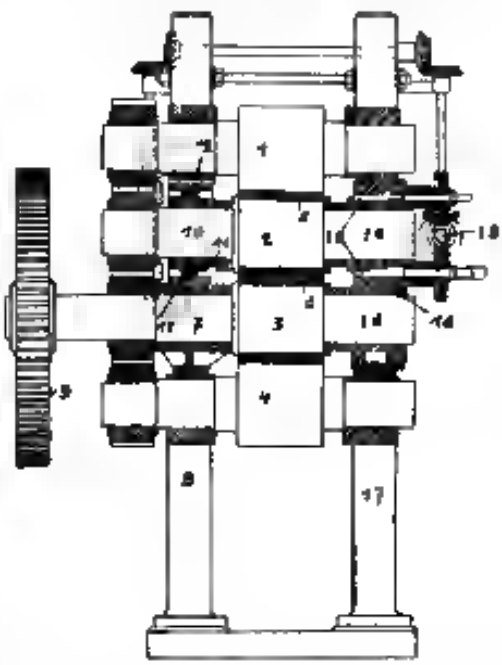
Schweizerisches Patent Nr. 52374. Dr. Johann Hellpern in Wien (Österreich). Verfahren zur Herstellung einer aus Bitumen enthaltenden Stoffen bestehenden Wärme- und Feuerpreßlinge darstellenden Masse. Massen aus den genannten bei 100—300° C. mit Pech gemischten Stoffen werden durch Kompression zu Röhren geformt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52437. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin (Deutschland). Verfahren zur Herstellung von Sulfidrin aus Acetylzellulose. Lösungen von Acetylzellulose, die eine Mischung von Flüssigkeiten enthalten, die in der Kälte Acetylzellulose ungelöst lassen, werden in Form von Schichten auf Unterlagen aufgetragen. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52438. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld (Deutschland). Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd-Zellulosegarnen. Eine Formaldehyd enthaltende Lösung von Zellulosegarnen wird der Formgebung unterworfen. K.

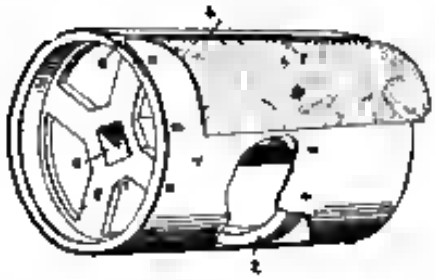
Schweizerisches Patent Nr. 12603. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutschland). Verfahren zur Darstellung eines kautschukähnlichen Stoffes. Zusatz zu Patent Nr. 52110. β-γ-Dimethyl-α-butadien wird in Gegenwart einer basisch wirkenden Substanz und von Wasser erwärmt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1003496. André Oller in Clermont-Ferrand. Kalander. Von den vier Walzen 1, 2, 3, 4 der Kalanders tragen die Walzen 1 und 2 besondere aufgeschobene Mantel 5 und 6, die entsprechend dem herzustellenden Gegenstand gravirt sind. Der Zapfen 7 der Walze 3 ist im Gestell 8 gelagert und trägt das große Antriebszahnrad 9, während der Zapfen 10 sich in einem Lager 11 dreht, der mittels der Kette 12 und 13 verstellt



werden kann. Die Lager für die Zapfen 10 und 10 sind in einem hierbei vorhandenen Tragstück 15 angegeben, der im Gestell 17 mittels Schrauben befestigt ist. Zum Verstellen der Lager für Zapfen 10 dienen die Kette 13. Diese sowie Kette 12 und 13 werden durch Schneckenräder, Schnecken, Zwischenwellen und Kegelräder von einer einzigen Handradwelle 19 gedreht. Zur Auswechselung der Walzenmäntel wird der Tragstück 15 nach Entfernung der Befestigungsschrauben seitlich herausgezogen, hierbei wird er an besonderen Führungen geführt. H.

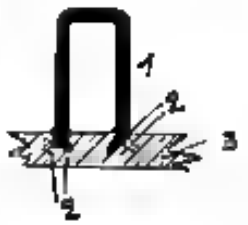
Amerikanisches Patent Nr. 1003593. William Garnett in Cadiz (Ohio). Aufwickelmulde für Kautschukplatten. Eine dünne Blechtrommel 1 wird durch mehrere Radkreuze 2 getragen, die miteinander verbunden sind und vierkantige



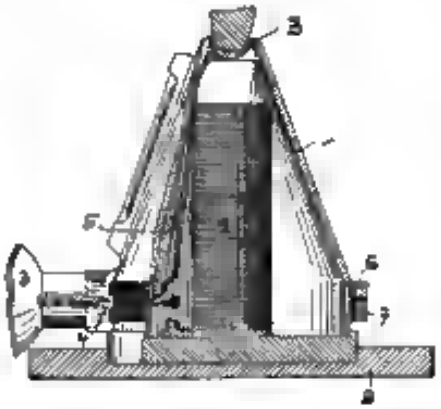
Löcher 3 besitzen, so daß der Trommel auf den Dorn der Aufwickelvorrichtung des Kalanders aufgeschoben werden kann. In einem Längsschlitz 4 der Trommel 1 ist ein Stoffstück 5 mittels einer Platte 6 befestigt, unter das der Ende des Zwischenstoffes gelegt wird. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1003773. Eugene A. Mantell in Milwaukee. Isolirmaterial. Das Isolirmaterial besteht aus einem Gemisch von größeren Korkstückchen mit dem Zwischenraum ausfüllendem, trockenem Asbestpulver. K.

Amerikanischer Patent Nr. 1004029. William H. Gaunt in Leominster (Massachusetts). Befestigung von Metallteilen an Zelluloidgegenständen. Die Metallteile 1 sind mit nach verschiedenen Richtungen verlaufenden Vorsprüngen 2 versehen und werden soweit erhitzt, daß beim Aufpressen der Metallteile auf ein Zelluloidstück 3 dieses an der Berührungsstelle erweicht, so daß den Metall eindringen kann. Hierauf wird das Ganze schnell abgekühlt. H.



Amerikanischer Patent Nr. 1004469. Bernard H. Hamm in San Francisco. Vulkanisierapparat. In einem leichten Gehäuse 1 ist eine Heizspule 2 angebracht, deren Zuleitungen durch den hohlen Griff 3 geführt sind. Während von der einen isoliert befestigten Klemme 4 eine Leitung 5 unmittelbar zur Spule 2 gezogen ist, ist in die zweite Leitung eine bei einer bestimmten Temperatur die Stromzuführung automatisch unterbrechende Vorrichtung

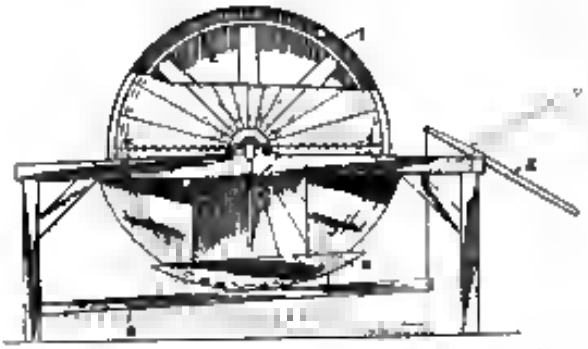


eingeschaltet. Diese besteht aus zwei mit einander verbundenen Streifen 6 und 7, die der Gehäuse 1 angepaßt und aus verschiedenen Metallen hergestellt sind. Der Doppelstreifen ändert bei bestimmter Erwärmung seine Krümmung so daß eine Kontaktschraube 8 von einem Kontaktstück abgehoben wird. Die Vertiefung 9 dient zur Aufnahme einer Druckschraube um die Vorrichtung mit der auswechselbaren verschieden gestalteten Platte 9 gegen den Kautschukgegenstand pressen zu können. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1004972. Philip Frederick Lambert in Brooklyn. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmasse. Teilchen von gemahlenen Korkabfällen werden durch eine heiße Lösung von Gummi arabicum, Stärke, Gelatine, Zucker, Leim und Glycerin miteinander verbunden. K.

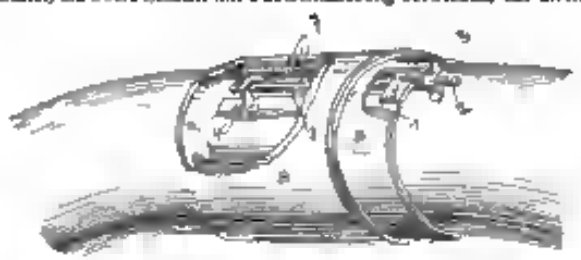
Amerikanisches Patent Nr. 1005407. Frank E. Mellinger und Henry H. Mankiry in Lordja (Marokko). Verfahren zur Koagulation von Kautschuk. Eine hohle Trommel 1 ist drehbar gelagert und enthält eine Rohrspirale 2, die durch der hohlen Achse der Trommel Heißdampf zugeführt wird. Unter der Trommel ist auf einer Schwinge 3 ein Behälter 4 für Kautschukmilch angeordnet, der mittels des Hebels 5 soweit angehoben werden kann, daß die Trommel 1 in der Kautschukmilch eintaucht. Ist hierbei die mechanisch gedrehte Trommel auf dem ganzen Mantel mit Kautschukmilch überzogen, dann wird der Behälter 4 gesenkt bis der in der aufgetragenen Flüssigkeit enthaltene Kautschuk auf

Google



der Trommel an einer unfehlbaren Schicht erstarrt ist. Hierauf wird die Schicht wieder angehoben und entfernt, bis eine genügend dicke Kautschukplatte erhalten ist, die von der Trommel abgenommen wird. H

Amerikanisches Patent Nr. 1001602. Walter Henry Walsh in London. Vorrichtung zur Herstellung der Verbindung von Schlauchenden. Zur Verbindung von Schlauchenden, deren Innenraum nach der Verbindung nicht mehr zugänglich ist, z. B. Luftschläuche für Radreifen, wird das eine Schlauchende durch ein geschlitztes Rohr gezogen, durch dessen Schlitz eine Entfernung des Schlauches möglich ist, auf diesem Rohr zweimal umgefaltet, die obere Schicht mit Gummilösung bestrichen, das zweite



Schlauchende übergeschoben und das ganze vulkanisiert. Um hierbei zwischen der die Schlauchenden umgebenden Form und dem Kautschuk die nötige Pressung zu erzeugen, wird das Schlauchrohr 1 mittels einer Spreizvorrichtung gespreizt. In der einer Schraube 2 mit Flügelmutter 3 und Hebeln 4 besteht. Um den Schlitz 5 zu verdecken, ist über Rohr 1 ein zweites Rohr 6 geschoben, dessen Schlitz auf der entgegengesetzten Seite liegt. 7 sind die Lagen des einen Schlauchendes, 8 ist das zweite Schlauchende. H

Kongresse und Ausstellungen.

VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Washington. In Abteilung VI sollen Kautschuk und andere glasartige Stoffe behandelt werden und zwar in folgenden Gruppen: 1. Herstellung und Verwertung von Kautschuk, Guttapercha usw.; 2. Plastische Zelluloseverbindungen aus Zellulosenitraten, -Acetaten usw.; 3. Plastische Stoffe durch Synthese erzeugt; 4. Plastische Stoffe aus Kasein und Gelatine; 5. Linoleum, Wachstuch, künstliches Leder, künstliche Seide sowie Filme für photographische Zwecke. — In Abteilung VIa (Stärke, Zellulose und Papier) kommen für unsere Leser folgende Gruppen besonders in Betracht: 26. Chemische und physikalische Eigenschaften der Zellulose; 28. Hydratation der Zellulose; 29. Hydrolyse der Zellulose; 31. Theorie des Zellulosemoleküls; 32. Veresterung der Zellulose; 33. Verseifung der Zellulosenitrate; 34. Zellulosexanthate; 35. Zellulosetriacetate; 36. Zellulosebenzoate; 37. Viskose; 38. Einwirkung von Kupferoxydammoniak auf Zellulose; 39. Einwirkung von Zinkchlorid auf Zellulose; 40. Einwirkung von Schwefelsäure auf Zellulose; 41. Einwirkung von Natronlauge auf Zellulose; 42. Niedrigere Nitrate der Zellulose; 43. Zelluloid; 44. Gemischte Ester der Zellulose; 45. Zelluloseäther; 46. Künstliche Seide; 47. Künstliches Roßhaar; 48. Künstliche Borsten; 49. Lösungsmittel für Zellulose-Ester.

Wirtschaftliche Rundschau.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen im Jahre 1911 und den Vorjahren. (Fortsetzung.)

Statistische Nummer 140. Wasser, ganz oder teilweise aus Zellulose oder deren Fortsetzungsstoffen (z. B. Galalith), auch zuweilen vorübergehend, sowohl als nicht durch die Verbindung mit anderen Stoffen oder anderen Nummern fallend, oder als Nachdrucksmengen höher belegter Waren anzusehen sind.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz	2296	1140	1454
	Wert	9336	7071	1454
Davon aus				
Dänemark	Dz.	34	53	37
	Wert		48	37
Frankreich	Dz.	863	111	160
	Wert		5688	160
Großbritannien	Dz.	1340	840	185
	Wert		1022	685
Italien	Dz.	106	79	48
	Wert		11	48
Österreich-Ungarn	Dz.	274	113	176
	Wert		171	176
Rußland in Europa	Dz.		1	8
	Wert		4	8
Schweden	Dz.		1	7
	Wert		1	7
Schweiz	Dz.	50	23	14
	Wert		20	14
Ausfuhr im ganzen	Dz.	15755	14086	11071
	Wert	14174	10563	8649
Davon nach				
Belgien	Dz.	226	490	211
	Wert		143	111
Bulgarien	Dz.		16	11
	Wert		11	11
Dänemark	Dz.	836	581	122
	Wert		111	338
Finland	Dz.		114	464
	Wert		85	58
Frankreich	Dz.	984	419	427
	Wert		463	501
Griechenland	Dz.		13	40
	Wert		11	1
Großbritannien	Dz.	3262	3599	2601
	Wert		2498	2081
Italien	Dz.	111	599	129
	Wert		448	340
Niederlande	Dz.	904	937	684
	Wert		702	441
Norwegen	Dz.	261	311	184
	Wert		236	111
Österreich-Ungarn	Dz.	788	881	331
	Wert		436	445
Portugal	Dz.		69	64
	Wert		51	11
Rumänien	Dz.		38	20
	Wert		24	11
Rußland in Europa	Dz.	160	737	674
	Wert		551	539
Rußland in Asien	Dz.		4	44
	Wert		1	12
Schweden	Dz.	120	627	169
	Wert		446	371
Schweiz	Dz.	726	117	178
	Wert		112	382
Serbien	Dz.		11	12
	Wert		28	10
Spanien	Dz.	201	131	134
	Wert		96	160
Türkei in Europa	Dz.		144	94
	Wert		108	74
Türkei in Asien	Dz.		47	44
	Wert		25	33
Ägypten	Dz.		54	94
	Wert		11	73
Britisch-Südafrika	Dz.		68	20
	Wert		36	21
Britisch-Westafrika	Dz.		44	14
	Wert		34	11
Kanarien	Dz.		18	11
	Wert		11	11
Britisch-Indien	Dz.	189	294	206
	Wert		196	465
China	Dz.		13	28
	Wert		14	22
Japan	Dz.		11	136
	Wert		11	105
Niederländisch Indien	Dz.	214	142	91
	Wert		111	71
Philippinen	Dz.		41	19
	Wert		23	39
Argentinien	Dz.	111	153	772
	Wert		111	611

Digitized by Google

	Maßstab	1911	1910	1909
Bolivien	Dz.		16	16
	Wert		12	1
Brasilien	Dz.	420	606	332
	Wert		304	266
Kanada	Dz.	148	123	46
	Wert		93	37
Chile	Dz.	167	228	218
	Wert		167	178
Kolumbien	Dz.		81	82
	Wert		38	34
Costarica	Dz.		13	18
	Wert		10	12
Kuba	Dz.		29	18
	Wert		22	14
Ecuador	Dz.		16	18
	Wert		11	13
Guatemala	Dz.		10	8
	Wert		10	8
Mexiko	Dz.	235	294	170
	Wert	—	210	136
Nicaragua	Dz.		7	12
	Wert		8	10
Salvador	Dz.		13	6
	Wert		10	7
Uruguay	Dz.		46	118
	Wert		34	99
Peru	Dz.		24	28
	Wert		18	22
Venezuela	Dz.		38	30
	Wert		29	28
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	1814	710	500
	Wert		531	406
Australischer Bund	Dz.	168	163	69
	Wert		118	71
Neuseeland	Dz.		14	14
	Wert		10	11

Zellulose.

Statistische Nummer 480b. Halbzeug (Halbstoff aus Papier und Pappenabfällen), isoliertig oder in loser Form, auch gebleicht oder gefärbt oder mit mineralischen Stoffen, Leim usw. vermischt, chemisch Reinzellulose Holzstoff (Zellstoff, Zellulose), Stroh-, Esparto- und anderer Pflanzenstoff.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	671938	560300	525534
	Wert	7592	5873	5641
Davon aus				
Finland	Dz.	62850	43310	28094
	Wert	—	671	488
Frankreich	Dz.	—	1528	1463
	Wert	—	88	26
Niederlande	Dz.		2365	2681
	Wert		81	48
Norwegen	Dz.	28464	34817	24118
	Wert		420	474
Oesterreich-Ungarn	Dz.	93182	94893	90958
	Wert		1710	1616
Rußland in Europa	Dz.	—	5987	5052
	Wert		96	86
Schweden	Dz.	263264	163526	158810
	Wert		2835	2581
Schweiz	Dz.	—	720	866
	Wert		12	8
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	9387	8929	13298
	Wert	—	179	279
Ausfuhr im ganzen	Dz.	65893	101530	142000
	Wert	31177	32881	29493
Davon nach:				
Belgien	Dz.	115981	108681	111649
	Wert	—	1833	2229
Dänemark	Dz.	—	1093	1313
	Wert	—	27	24
Finland	Dz.	—	1719	1569
	Wert		61	31
Frankreich	Dz.	373093	364031	304169
	Wert		7834	6090
Großbritannien	Dz.	2901*8	816037	308112
	Wert		6118	6184
Italien	Dz.	200398	174121	157811
	Wert		3121	3169
Niederlande	Dz.	65611	60989	89629
	Wert		1168	694
Norwegen	Dz.		783	788
	Wert		23	16
Oesterreich-Ungarn	Dz.	34066	83335	26224
	Wert		872	521
Portugal	Dz.	8791	4567	2141
	Wert		145	48
Rußland in Europa	Dz.	18402	16569	16098
	Wert		318	619
Schweden	Dz.	8981	7009	9285
	Wert		173	121
Schweiz	Dz.	30285	30267	30610
	Wert		818	618
Spanien	Dz.	71237	87781	25094
	Wert	—	1137	503
Britisch-Indien	Dz.		1194	2237
	Wert		24	45
Japan	Dz.		7203	1387
	Wert		137	28
Argentinien	Dz.	18684	89029	93147
	Wert		1150	1868
Chile	Dz.		1267	169
	Wert		18	4
Mexiko	Dz.	7097	8123	5879
	Wert		177	132
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	403691	440140	816276
	Wert		8317	6852

Wachstuch.

Statistische Nummer 504a. Wachstuch, gestreift, mit mehrfarbigen Ohne Muster gedruckt oder Musterpunktung (Punktiertuch, Punktilla, vergoldet.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	78	46	70
	Wert	11	8	10
Davon aus Großbritannien	Dz.	41	31	34
	Wert		6	8
Ausfuhr im ganzen	Dz.	1646	1588	1518
	Wert	382	365	316
Davon nach Dänemark	Dz.	300	328	221
	Wert		67	87
Niederlande	Dz.		217	279
	Wert		81	89
Oesterreich-Ungarn	Dz.		74	90
	Wert		28	18
Schweden	Dz.	210	209	226
	Wert		69	87
Schweiz	Dz.		41	47
	Wert		8	12
Britisch-Indien	Dz.		6	83
	Wert		1	17
Brasilien	Dz.		24	69
	Wert		40	18

Statistische Nummer 504b. Wachstuch, gestreift, mit glatten Oberflächen oder Bedruckt ohne mit Musterpunktierung Lackleinen, Punktuch, mit Papier unterklebt oder überhaupt in anderer als gestreifter Wachstuch, Punktilla, gefärbt Wachsmatrizen und Wachstuch.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	2196	3127	2534
	Wert	809	726	509
Davon aus				
Belgien	Dz.		4	18
	Wert		2	8
Frankreich	Dz.		43	98
	Wert		21	20
Großbritannien	Dz.	1842	2042	2030
	Wert	—	597	407
Oesterreich-Ungarn	Dz.		42	72
	Wert		18	18
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	164	362	276
	Wert		88	53
Ausfuhr im ganzen	Dz.	7218	7890	6416
	Wert	1660	1718	1367

Google

	Maßstab	1911	1910	1909
Davon nach Belgien	Dz.		462	341
	Wert		91	77
Dänemark	Dz.	—	290	364
	Wert		65	85
Frankreich	Dz.	764	797	414
	Wert		193	109
Großbritannien	Dz.	—	127	74
	Wert		84	10
Italien	Dz.		98	44
	Wert		20	10
Niederlande	Dz.		877	441
	Wert		110	110
Norwegen	Dz.		110	107
	Wert		81	73
Oesterreich-Ungarn	Dz.		224	267
	Wert		72	41
Rumänien	Dz.		94	40
	Wert		25	12
Rußland in Europa	Dz.		211	101
	Wert		69	25
Finland	Dz.		34	71
	Wert		4	14
Schweden	Dz.		414	268
	Wert		69	47
Schweiz	Dz.	1498	1487	1404
	Wert		329	318
Serbien	Dz.		43	89
	Wert		10	10
Spanien	Dz.		422	412
	Wert		49	44
Britisch-Indien	Dz.		109	198
	Wert		17	25
Japan	Dz.		18	80
	Wert		8	13
Siam	Dz.		1	49
	Wert		0	10
Argentinien	Dz.		370	214
	Wert		79	46
Brasilien	Dz.		462	290
	Wert		131	63
Chile	Dz.		871	420
	Wert		177	103
Cuba	Dz.		104	100
	Wert		22	22
Mexiko	Dz.		107	95
	Wert		93	20
Peru	Dz.		42	29
	Wert		7	4
Uruguay	Dz.		35	80
	Wert		8	10

Statistische Nummer 609a. Gewebe, durch Unterstreichen oder Tränken mit Oelfarben oder mit Stoffen metallischer Umgänge, durch Tauchen oder sonst eine Behandlung mit anderen Stoffen als Kautschuk, Guttapercha oder Zelluloid wasserdicht gemacht, gehen auch Schlauchstoff.

	Maßstab	1911	1911	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	749	651	483
	Wert	97	38	40
Davon aus Großbritannien	Dz.	711	652	420
	Wert		77	44
Ausfuhr im ganzen	Dz.	8126	7063	6100
	Wert		1702	1281
Davon nach Belgien	Dz.		407	258
	Wert		62	42
Dänemark	Dz.	1411	1093	534
	Wert		200	100
Bulgarien	Dz.		101	0
	Wert		17	1
Frankreich	Dz.		66	67
	Wert		26	18
Großbritannien	Dz.	—	180	144
	Wert		34	31
Italien	Dz.	1010	898	281
	Wert		189	60
Niederlande	Dz.	1046	1011	1114
	Wert		010	224
Oesterreich-Ungarn	Dz.	—	440	99
	Wert		64	28

	Maßstab	1911	1910	1909
Norwegen	Dz.		594	417
	Wert		198	84
Rußland in Europa	Dz.	336	189	236
	Wert	—	79	47
Schweden	Dz.		484	370
	Wert	—	95	70
Schweiz	Dz.		435	470
	Wert	—	101	95
Rumänien	Dz.		34	34
	Wert	—	10	7
Serbien	Dz.		32	85
	Wert	—	8	17
Spanien	Dz.		10	60
	Wert	—	0	10
Deutsch-Ostafrika	Dz.		47	54
	Wert		14	11
Deutsch-Südwestafrika	Dz.		30	44
	Wert		14	9
Kamerun	Dz.		43	70
	Wert		0	14
China	Dz.		80	60
	Wert		1	12
Niederländisch-Indien	Dz.		[illegible]	0
	Wert		11	1
Argentinien	Dz.		941	973
	Wert		206	196
Mexiko	Dz.	—	90	39
	Wert		19	0
Brasilien	Dz.	—	281	149
	Wert		58	30
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	—	198	126
	Wert		32	25

Statistische Nummer 609b. Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zelluloid wasserdicht gemacht, andere als gehe.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	645	658	729
	Wert	138	135	141
Davon aus Belgien	Dz.	228	220	361
	Wert		40	45
Großbritannien	Dz.	171	170	160
	Wert		37	29
Ausfuhr im ganzen	Dz.	6456	1001	1079
	Wert	747	493	277
Davon nach Belgien	Dz.		14	4
	Wert	—	0	2
Dänemark	Dz.		109	44
	Wert	—	09	11
Großbritannien	Dz.		10	10
	Wert	—	3	3
Indien	Dz.		190	190
	Wert	—	82	49
Niederlande	Dz.		137	102
	Wert	—	34	20
Oesterreich-Ungarn	Dz.		84	55
	Wert		34	14
Norwegen	Dz.	600	290	147
	Wert	—	69	38
Rußland in Europa	Dz.		28	24
	Wert		10	8
Schweden	Dz.		29	41
	Wert		11	11
Schweiz	Dz.		392	194
	Wert		67	60
Serbien	Dz.		—	70
	Wert		—	10
Spanien	Dz.		35	7
	Wert		0	2
Argentinien	Dz.	—	291	98
	Wert		69	12
Brasilien	Dz.	—	80	80
	Wert		24	10
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	—	10	2
	Wert		0	0

(Schluß folgt.)

Digitized by Google

Technische Notizen.

Mikroskopische Untersuchung der Soja-Milch. Von **Francis Bolton** (Deutsch von Dr. St[illegible]). In letzter Zeit hat die Soja-Milch an immer mehr sich steigerndem Interesse gewonnen und veranlaßte mich dies, dieselbe einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Einige Resultate hiervon mögen hier erwähnt werden. Unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung betrachtet, zeigt die Soja-Milch eine Menge kleiner Kügelchen, deren Durchmesser 0,005 mm—0,001 mm nicht übersteigt. Die meisten dieser kleinen Kügelchen sind bei einer Vergrößerung von 1000 deutlich in einer lebhaften Bewegung zu sehen. Man bemerkt auch einige Kügelchen, welche einen Durchmesser von 0,01 mm—0,012 mm erreichen, sie sind aber selten. In etwas größerer Menge sind mittelgroße Kügelchen vorhanden, deren Durchmesser von 0,005 mm bis 0,08 mm schwankt. Zusammenfassend wiederhole ich: Man bemerkt sofort die großen Siedewarzenkugeln der Durchmesser dieser Kügelchen, die kleinsten sind in sehr großer Menge vorhanden, die mittleren weniger zahlreich und die großen sehr selten. Jod, gelöst in Jodkalium, färbt diese Kügelchen nicht, ein Beweis, daß sie nicht aus stärkemehlartiger Substanz bestehen, ebenso werden sie weder von Methylenblau, noch von Rothenlamont gefärbt (Fig. 1). Eine Lösung von Jod in Methylalkohol koaguliert diese Emulsion sofort. Schwefelsäure bewirkt dasselbe. Werden die Kügelchen der gewöhnlichen

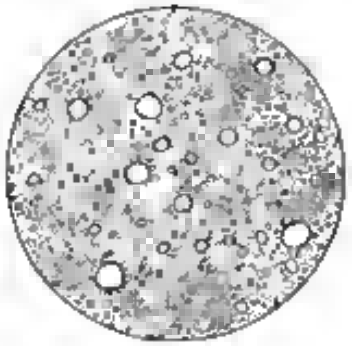


Fig. 1. Mikroskopische Ansicht der Kügelchen der Soja-Milch, welche die großen Unterschiede des Durchmessers und die Menge der kleinen Kügelchen zeigt. Unter dem Ultramikroskop untersucht zeigen diese kleinen Kügelchen die lebhaften und rasenden Bewegungen, gleich wie die Kügelchen der gewöhnlichen Milch. Bei Hell bemerkt man weiter diese Erscheinung, im dunklen Feld des Mikroskopes verschwinden die Kügelchen.

Milch unter den gleichen Bedingungen den gleichen Reaktionen unterworfen, so verhalten sie sich ähnlich, sie werden weder durch Jodlösung in Jodkalium noch durch Methylenblau und Rothenlamont gefärbt. Eine Jodlösung in Methylalkohol und Schwefelsäure koaguliert ebenfalls die Soja-Milch. In diesen zwei Fällen bemerkt man absolut keine Polarisation, die Kügelchen der gewöhnlichen Milch sowie diejenigen der tierischen Milch verschwinden, sobald das Licht die Mikroskopstange durchläuft. Unter dem Mikroskop gesehen offenbart sich der Unterschied der Tiermilch aus der Pflanzenmilch sofort dadurch, daß die Kügelchen der ersteren andere Durchmesser haben und diese Durchmesser sehr regelmäßig sind. Dieselben schwanken zwischen 0,001 mm bis 0,01 mm, aber man bemerkt noch sofort eine Mehrzahl mittlerer Kügelchen von 0,005 mm Durchmesser. Die kleinen Kügelchen der Tiermilch zeigen wiederum eine lebhafte, charakteristische Bewegung. Zusammenfassend wiederhole ich: Die Soja-Milch ist eine wirkliche Milch aus Intraglobulärem Stoffen bestehend und nicht aus Stärkekörnern, sie ist eine Pflanzenmilch.

Untersuchungen der Soja-Hülsen. In besonderen Versuchen habe ich die auf dem Filter bleibenden Hülsen (Schalen) untersucht, um zu sehen, ob die stärkemehlartigen Stoffe in einem gewissen Verhältnis stehen. Sie wurden bei einer Vergrößerung von 500 untersucht und offenbarten sich dabei vorzüglich als polygonale Zellen. Es gelang mir nicht, mit einer Jodlösung in Jodkalium eine Blaufärbung hervorzurufen, welche Erscheinung auf die Abwesenheit von stärkemehlartigen Stoffen bezw. von Stärke schließen läßt. Stärke gibt unter den gleichen Bedingungen sofort eine tiefe Färbung. Die vollständige Abwesenheit von Stärke in diesen Körnern ist also ein positives und zugleich überraschendes Charakteristikum. Es ist in der Tat sehr selten, daß ein Korn keine stärkehaltigen Substanzen enthält, und zwar auch nicht einmal in den geringsten Mengen. Das Gewebe, welches man durch eine Jodlösung in Jodkalium erhält, ist gleichfalls eine charakteristische Erscheinung der Holzcellulose. — Methylenblau und Rothenlamont färben diese Substanzen, welche hauptsächlich aus Holzzellen bestehen, ebenfalls. In einzelnen Partien, wo die Häuten sehr angehäuft sind, bemerkt man eine lebhafte Polarisation. Diese Anhäufungen erscheinen hell im dunklen Feld des Mikroskopes. Fig. 2 ist die mikroskopische Ansicht der Soja-Hülsen.

Fig. 2. Mikroskopische Ansicht der Hülsen der Soja-Körner, von der Milch getrennt. Man bemerkt einige Partien oder Zellengewebe mit polygonalen Zellen. Einige Partien polarisieren das Licht und es erscheint ausgesprochen hell im dunklen Feld des Mikroskopes.

„Rauschfit", ein neuer Kunststoff für Horn und Schildpatt. — Von beteiligter Seite wird uns geschrieben: Die Erzeugung von Ersatzstoffen für Naturprodukte hat in den letzten Jahren überraschende Erfolge aufzuweisen gehabt, — so zwar daß man bei Erscheinen eines neuen Materials, demselben nicht mehr mit jenem ergebnislosen Lächeln begegnet, wie in früherer Zeit. — Aus Fachkreisen dringt die Nachricht, daß ein Ersatzprodukt für Horn und Schildpatt mit vorzüglichen Qualitäten hergestellt wird, welches gegenwärtig das Aufmerksamkeit der Interessenten im hohen Grade erregt. Dieser Kunststoff „Rauschfit" genannt, ist ein Material, welches mittelst eines einfachen Verfahrens aus edlen Schalenkörnern erzeugt wird, welche sonst nur noch zu Düngerzwecken Verwendung fanden. — Das „Rauschfit" ist nicht bloß destinen Nitrathorn und Schildpatt zu ersetzen, sondern soll auch an die Stelle von Galalith, Zelluloid, Bakelit treten, welche Kunstprodukte wegen ihres hohen Preises und der anhaftenden Mängel keinen vollkommenen Ersatz für echtes Horn bilden. Bekanntlich ist Zelluloid seit kurzer Zeit für Kämme, Nähseln etc. in Amerika verboten, — und dürfte England wie diesem Verbot nachfolgen. Galalith und Bakelit sind aber nicht hygroskopisch, dunst den Glanz der Polierung dadurch und der Zeit verblaßt, und sogar bei feuchter Aufbewahrung zerbröckelt. „Rauschfit" ist ein aderner homogener Mitmal von größter Zähigkeit. Elastizität und Biegsamkeit, welches sich genau wie Horn bearbeiten läßt, formbeständig ist und einen prächtigen andauernden Hochglanz durch Polieren annimmt. Es wird durchsichtig und undurchsichtig dargestellt, hat ein spezifisches Gewicht von 1,26—1,30, dem also auch für gewisse Zwecke bis zur Dichtigkeit des Elfenbeins, mit 1,8—1,90 spezifischem Gewichte, erzeugt werden. Es können Platten in beliebiger Größe und Dicke, Scheiben und Stäbe oder gleichmäßige Gegenstände hergestellt werden. — Dieses Kunstharz ist fest, gar nicht hydroskopisch und wird vor der Verarbeitung 2—4 Stunden in Wasser gelegt. Das Material nimmt die verschiedenen Farben an, es können auch alle Texturen und Lagerungen wie z. B. von Nähseln nachgeahmt werden. Die Abfälle bei der industriellen Verwertung werden sodann abermals zu einem billigen und einheitlichen Material verarbeitet und dieser dient nicht bloß in der Knopffabrikation, sondern auch in der elektrischen Industrie als Sonde des Isoliermittels Hartgummi eine wertvolle Verwendung. Dadurch, daß die Herstellung dieses neuen Kunstharzes in einer überraschend kurzen Zeit möglich ist, — man benötigt nämlich von der ersten Prozedur dem Horn waschen, — bis zur Vollendung des verarbeitungsfähigen Materials nur höchstens 12 Stunden, während andere Kunststoffe wie z. B. Galalith oder Zelluloid bis zu 24 Wochen und mehr an Herstellungsdauer erfordern, dann der Betriebskapital viel öfter umgedreht werden wie bei obgenannten Materialien. Auch ist bei diesem Kunststoff eine sehr rasche Lieferungsmöglichkeit zu rechnen, ganz abgesehen da auch ein Rohmaterial-Knappheit so Schaffkörnern eintreten kann. Nicht bloß in der Stabilität, vorzüglichen Qualität und ungewöhnlichen Verwendbarkeit liegt der hohe Wert dieser Kunstharz-Masse, sondern in der geradezu enormen Billigkeit dieses Materials. Der Erzeugungspreis stellt sich für die durchschnittige Qualität auf circa 35 Mk. für die zweite unterschiedliche Qualität sogar auf circa 75 Mk. per 100 Kilo. „Rauschfit" ist daher gegenüber den in kolossalen Massen in den Handel gebrachten anderen Kunststoffen, wie Galalith, Zelluloid, Bakelit oder Hartgummi in außerordentlich wirtschaftlicher Hinsicht infolge der angezeichneten Verwendbarkeit und der ungewöhnlich billigen Erzeugungspreise dieses Kunstharzes wird er sicher in Kürze von allen einschlägigen Industrien aufgenommen werden. K.

Digitized by Google

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen

[illegible] D. 48553. Verfahren zum Pecken von [illegible] Zellelementen. — Internationale Zellelementen [illegible] in Sydvestue bei Stettin. — 18. I. 11.

29e. B. 60143. Spinnmaschine für Kunstseidefäden. — B. Burykowski in Charlottenburg. — 15. IX. 10.

75b. [illegible] 34022. Herstellung hingegossener Gegenstände unter Verwendung von aus Wachs, Kunstwachs oder dgl. hergestellten Formen. — Willy Lempel in Berlin. — [illegible] XI. 11.

12e. F. 33101. Verfahren zur Darstellung von Emulsionen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 13. 4. 11.

12e. S. 32783. Verfahren zur Herstellung von Zellulosetrockenmasse. — Société Chimique des Usines du Rhône, Anciennement Gilliard, P. Monnet & Cartier in Paris. — 14. XII. 10.

39a. B. 62869. Verfahren zum sicheren Ueberführen des aus einer Schlußfuge mit eingelegten Zellulosematrizen in den Kongulationsbad und die daran anschließende Bäder. — Jaques Edwin Breedeckingen in Thann-les-Vosges, Frankreich. — 25. 3. 11.

39b. B. 62308. Verfahren zur Herstellung elastischer kunstseidener Muster auf Kleider. Zusatz z. Patent 241287. — Internationale Gesellschaft Gummi-Industrie Hoff & Co. in Harburg a. Elbe. — 13. II. 11.

39c. C. 20258. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Zus. z. Anm. C. 19353. — Chemische Fabrik Fildrheim Dr. H. Nordlinger in Fildrheim a. M. — 6. VIII. 10.

39b. C. 20239. Verfahren zur Herstellung von kunstseidehaltigen Produkten. Zus. z. Anm. C. 19353. — Chemische Fabrik Fildrheim Dr. H. Nordlinger in Fildrheim a. M. — 6. VIII. 10.

39b. T. 15831. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kohlehydraten und Albumosen. — Nederlandsche Vereenigde Hoedenfabrieken Mechelen-Happy in Amsterdam. — 29. VIII. 10.

81a. W. 37018. Stahlhaltestreifen für Isolatoren mit feuergefährlichem Inhalt. — Wilhelm Westerhilde in Düsseldorf. — 30. III. 11.

82a. S. 3411. Tauchmasse für die Tränkung von Kunstkörpern, bei deren Herstellung Kollodium als Bindemittel dient. — Schmitt Fabrik G. m. b. H. in Rheinau b. B. — 22. VI. 11.

Erteilungen

28b. 248101. Vorrichtung zum Mustern von Leder mit einer durch Druckstück auf das Werkstück einwirkenden Prägewalze. — Julius Thomsen & Co. in Offenbach. — 7. III. 11.

29a. 245401. Kunstseiden-Spinnmaschine mit ausschwingbaren Düsenträgern. — Zus. z. Pat. 244100. — Société du Rayonne Soc. in Basel-Gr. — 13. IV. 11. 3. V. 10.)

29b. 245874. Verfahren zur Darstellung von Zellulosegelatinegarn. — Dr. Wilh. Traube in Berlin. — 10. 5. 11.

39a. 246652. Vorrichtung zum Reinigen alter Luftschläuche oder ähnlicher Gummigegenstände. — Joh. Müllert in Frankenthal. — 4. 1. 11.

37d. 215468. Herstellung von Schaltenschränken für das maschinelle Kalandrieren von Kinematographenfilmen. — A. G. Neue Photographische Gesellschaft in Berlin. — 26. XI. 9.

[illegible]. 246038. Sublimieren von Kampfer. — Sté Daussoux Frères und L. Dupont in Paris. — 30. XI. 10. (28. XII. 09.)

22g. 246038. Herstellung alkalibeständiger Schutzüberzüge, Imprägnierungen, Anstreichen. — S. Dietrich in Zürich. — 7. XII. 10.

22g. 214151. Schutzmittel. — Paul de Vaude in Paris-Ville. — 14. X. 10.

39a. 245910. Herstellung dehnbarer Gegenstände aus Kautschuk oder anderen vulkanisierbaren Stoffen mittels eines durch Anschneiden zu entfernenden Kernkerns, der während der Vulkanisation zum Schmelzen gebracht wird. — F. J. Clemens in Walpole, V. St. — 7. IX. 09.

46a. 217991. Herstellung von Spiegeln mit Befestigungsmuffe aus einem einzigen Stücke aus Zellulosid. — Ernst Dahler & Gebr. in Berlin. — 1. III. 11.

Oesterreich.

Aufgebote

80b. A. 1633/11. Ingenieur Ch. L. Nestler in Hudson (V. St. A.). — Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Platten aus Faserstoff und Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst eine Schicht aus einem trockenen Mischung von Faser- und Bindematerial in ihrem Zustand verdichtet wird, dann aus dem Bindemittel angepaßte Flüssigkeit angesetzt und schließlich die erste Schicht weiter verdichtet wird. — 9. XII. 10.

80b. V. 4214/11. J. M. J. Dehoerty in Lyon. — Verfahren und Vorrichtungen zur Erzeugung [illegible] Fäden aus geeigneten Faserstoffen der Art, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden Materialien zunächst durch ungefähr zwei Stunden bei einer Temperatur von 120 bis 130° und einem Druck von 2 bis 3 Atmosphären in einem Bad erhitzt werden, welches aus einer Lösung von Natriumkarbonat in Wasser im ungefähren Gew.-Verhältnis von 5—6 : 1000 besteht, nämlich dieses Bad durch die in [illegible] Trockenzeit wird, aus ungefähr 10% gelöschten Kalk, 5% Natronhydrat, 5,5% Ammoniumsulfat, 0,5% Natriumsuperoxyd und 5,75% Magnesiumsulfat enthält, nämlich eine Abspülung in Wasser von ungefähr 30° C. [illegible] Behandlung mit 1% iger Säure [illegible] sowie eine ähnliche Abspülung mit [illegible] Wasser folgen nach welcher die gewöhnliche Weiterbehandlung der Fäden durch Kratzen, Kämmen, Spinnen usw. erfolgt. — 13. V. 11. (19. V. 10.)

39a. A. 2107/11. Ingenieur [illegible] in Wien. — Verfahren [illegible] dadurch gekennzeichnet, daß es sowohl mit direkter Dampfzuleitung und Ableitung als auch mit indirekter Dampfheizung eingerichtet ist. — 15. IV. 11.

81. A. 1755/11. Ingenieur Hans Westhalm in Wien. — Verfahren zum Füllen von Nitrozellulose und Zelluloidlösungen zum Zwecke einer gleichmäßigen Zusammensetzung der gelösten Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllung in einer Knetmaschine während des Kneetens der Lösung mit einer geringen stetig steigenden Menge von Füllungsmitteln vorgenommen wird. — 24. II. 11.

39b. V. 4369/11. Compagnie Industrielle des Applications de la Cellulose in Paris. — Verfahren zum Koagulieren von Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Lösungen in ein Bad von löslichen arsenigsauren Salzen oder arsenigen Säure oder in ein mit diesen Verbindungen versetztes Schwefelsäurebad einbringt, um das ganzen Kupfergehalt der Zelluloselösung in den koagulierten Produkten aufnehmen zu lassen und ein stets klarbleibendes Koagulationsbad zu erhalten, wenn auf diese Weise stark kupferhaltige Produkte zu erhalten, welche nach Bildung von ihrem Kupfergehalt die glänzende, weiche und besonders elastischen Fasermaterial ergeben. — 17. V. 11.

24b. A. 4016/11. Kermer [illegible] in N. R., Rudolf Pawlikowski in Gählitz. — Verfahren zum Bilden von Kerzenbildungen aus Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Fällmittel eine wässrige Alkali-Aluminatlösung mit oder ohne Zusatz von freiem Alkalihydroxyd verwendet wird. — 7. VI. 11.

29b. A. 6918/09. Rheinische Kunstseidefabrik A.-G. in Aachen. — Verfahren zur Herstellung von [illegible] Kupferoxydammoniak-Zellulosegebilden, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung vor oder nach dem Eintragen der Zellulose oder cellulosehaltigen Materialien organische Säuren zugesetzt werden. — 30. VII. 08. (31. VII. 06.)

24b. A. 9591/11. Rheinische Kunstseidefabrik A.-G. in Aachen. — Verfahren zur Herstellung [illegible] aus Zellulose und dessen Ersatzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Kupferoxyd, Aetzkali und Ammoniak hergestellte Lösungsmittel vor dem Zusammenbringen mit der Zellulose oder deren Ersatzmittel zunächst abgekühlt wird und die sich hierbei ausscheidende Kristallmasse entfernt werden, wobei dann die Auflösung der Zellulose oder deren Ersatzmittel in dem Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen kann. — 30. VII. 09.

30b. A. 2740/9. Bakelite Ges. m. b. H. in Berlin. — Verfahren zur Herstellung von [illegible] Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd. — D. R. P. 228639.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. [illegible] in München. Verlag von J. F. Lehmann in München.
Druck von [illegible] in München.

Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Celluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstherzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Borsod (Wuppertal), Direktor Dr. Ernst Berl (Tuttlingen), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brunner (Wimpach i. E.), Dr. Bernhard Dittmar (Graz), Direktor Dr. Karl Dieterich (Heidenheim-Oredsund), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fischer (Berlin), Baurat Reg.-Baumeister M. Gerstenberg (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jantzen (Pewlowski-Posen), Professor Dr. A. Jonghans (Berlin), Regierungsrat Dr. D. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Sinnia), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.)

und unter Mitwirkung von Dr. Richard Escales (München),

herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. April 1912 | [illegible] | 2. Jahrgang Nr. 6

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Vorrichtungen zum Vulkanisieren von Kautschuk.

Von Ingenieur F. Hoffmann, Berlin-Friedenau.

Der Rohkautschuk besitzt zwar eine recht erhebliche Elastizität, besonders ist dies bei den besseren Qualitäten der Fall, trotzdem kann er in der Regel nur mittelbar zur Herstellung von brauchbaren Gegenstände nicht verwendet werden, da seine Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen sich ändern, indem er bei Abkühlung spröde und hart, bei Erwärmung dagegen weich wird. Kommen derartige Temperaturänderungen nicht in Betracht, dann steht der Benutzung von Rohkautschuk nichts im Wege, wenn der betreffende Gegenstand überhaupt aus Rohkautschukstreifen herstellbar ist. Immerhin handelt es sich hier um Ausnahmen.

Die Mängel, welche sich aus den erwähnten Eigenschaften des Rohkautschuks ergeben, beseitigt zu haben, ist das Verdienst von Charles Goodyear, der im Jahre 1839 die sogenannte Vulkanisation fand. Sie besteht darin, daß der Kautschukmasse während des Mischens etwa 3—15% Schwefel beigemengt wird und die geformten Gegenstände auf 125—150° C. erhitzt werden, während einer Zeit, die von der Menge des Schwefelzusatzes, der Rohkautschukmischung, den sonstigen Beimengungen und dem Volumen des Gegenstandes abhängt. Die so hergestellten Waren sind unveränderlich auch bei verschiedenen Temperaturen und weisen die bekannten günstigen Eigenschaften des Kautschuks auf. Es liegt in der Natur der Sache, daß nur gegen verschiedene Einflüsse widerstandsfähige Körper auch nicht ohne weiteren in seine Bestandteile wieder zerlegt werden kann. In der Tat ist es bisher noch nicht gelungen, aus dem vulkanisierten Kautschuk den Rohkautschuk im ursprünglichen Zustande wiederzugewinnen; man muß sich daher vorläufig damit begnügen, einzelne Bestandteile zu entfernen und im übrigen eine plastische Masse zu regenerieren, die zum Kautschukmasse beigemengt werden kann. Da somit durch die Vulkanisation ein an sich hochwertiges Material derart verändert wird, daß es nur schwer wieder verwendet werden kann, auf alle Fälle aber ein Material einen Wertverminderung erleidet, muß die Vulkanisation sehr sorgfältig ausgeführt werden, denn dabei vorgekommene Fehler sind im allgemeinen nicht reparierbar. Dementsprechend sind mannigfaltige Vorrichtungen zum Vulkanisieren bekannt geworden, um so mehr, als die Art der Erhitzung von großer Bedeutung ist, denn man kann aus der gleichen Masse durch verschiedenartige Vulkanisation Gegenstände herstellen, deren Eigenschaften recht erheblich voneinander abweichen.

Außer den erwähnten Methoden von Goodyear sind noch mehrere Verfahren zur Vulkanisation bekannt und in Anwendung. Es sei hier nur auf das Verfahren von Alexander Parkes hingewiesen, der im Jahre 1846 Kautschuk durch Eintauchen in eine 1½—2½%ige Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff vulkanisierte, hierbei nimmt der Kautschuk den erforderlichen Schwefel aus der Vulkanisierlösung auf, ohne daß eine Erhitzung nötig ist. Demgemäß bezeichnet man diese Methode als Kaltvulkanisation im Gegensatz zur Heißvulkanisation von Goodyear. Da die Erläuterung der für die verschiedenen Verfahren benutzten Vorrichtungen hier zu weit führen würde, sollen nur diejenigen für die Heißvulkanisation in Betracht gezogen werden.

Die einfachste Vulkanisiervorrichtung ist ein offenes Gefäß, in dem sich eine Flüssigkeit befindet, die dauernd auf die Vulkanisiertemperatur erhitzt wird und in welche die Kautschukgegenstände eine gewisse Zeit lang eingetaucht werden. Nach einem Vorschlage von Chaudin und Vienne de la Tour du Bouil (D. R.-P. 22359, Kl. 39) verwendet man eine Salzlösung, z. B. von Chlorkalzium, kohlensaurem Kali, essigsaurem Natron, salpetersaurem Kali usw. oder auch ein entsprechend hoch siedendes Öl. In erheblichem Umfange wird mit einer solchen Vorrichtung heute nicht gearbeitet, denn derartige Salzbäder sind nicht zuverlässig, da der Siedepunkt nicht konstant bleibt und deshalb häufig kontrolliert werden muß; außerdem können die Gegenstände ohne Entnahme nicht unter Pressung unterworfen werden, die vielfach unerläßlich ist. Weitaus zweckmäßiger ist die Erhitzung mittels Wasserdampf, der in den Fabriken zur Heizung der verschiedenen Maschinen, z. B. Walzwerke, dient und daher ohne weiteren zur Verfügung steht. In dieser Weise wird so allgemein verfahren, daß unter Heißvulkanisation stillschweigend die Dampfvulkanisation verstanden wird.

Digitized by Google

Fig. 1. Kleiner Vulkanisierkessel.

Man benutzt hierbei sogen. Vulkanisierkessel, das sind Dampfkessel verschiedener Größe, in welchen die den Kautschuk enthaltenden Formen eingebracht werden, worauf man den Kessel schließt und mit Dampf füllt. Die Abbildung 1 zeigt den kleinen Vulkanisierkessel mit den verschiedensten Formen gefüllt; hierbei ist noch zu erkennen, daß die einzelnen Formen entweder durch eine gemeinsame Schraube zusammengepreßt werden, auf welche sie aufgeschoben sind, oder wenn die Gegenstände keine Bohrung aufweisen, in Klammern eingespannt werden.

Anstatt die Vulkanisiertemperatur mittels eines Thermometers zu messen, begnügt man sich vielfach damit, den Dampfdruck festzustellen und nahezu bei 4,5 Atmosphären gleich 147° C. am Thermometer sollte man an einem Vulkanisierkessel fühlen. Da die Anwendung von Formen nicht immer möglich oder zweckmäßig ist, die Kautschuk aber gegen die unmittelbare Berührung durch den Heizdampf geschützt werden muß, umwickelt man die Gegenstände mit Stoffresten, oder legt sie in einen mit Wasser oder Talkum gefüllten Kasten, der mit einem Deckel verschlossen wird und bringt diesen in den Kessel, nach der Benutzung von Sandbädern wurde vorgeschlagen (D. R. P. 32 856 Kl. 39).

Die gewöhnlichen Vulkanisierkessel weisen den Uebelstand auf, daß sie eine verhältnismäßig große Abkühlungsfläche besitzen, so daß die Temperatur im Innern des Kessels keineswegs überall die gleiche ist. Dies führt naturgemäß dazu, daß die verschiedenen Gegenstände nicht gleichmäßig vulkanisiert werden und zum Teil mißraten. Die Umhüllung mit Wärmeschutzmitteln genügt nicht vollständig, man hat daher die Vulkanisierkessel mit Dampfmänteln umgeben. Hiermit ist man auf eine Einrichtung zurückgekommen, die in den ersten Zeiten der Kautschukindustrie allgemein verwendet wurde. Eine solche ist aus Abbildung 2 ersichtlich. Hier befindet sich der Vulkanisierkessel 1 innerhalb eines Dampfkessels 2, der zur Erzeugung des Heizdampfes dient. Vom Dom 3 führt ein Rohr 4 unten in den Kessel 1 hinein, während Kasten 5 mit den zu vulkanisierenden Gegenständen, die mit Talkum bedeckt und übereinander in den Kessel 1 hineingeschoben werden. Der Kasten 5 ist, um den Inhalt sichtbar zu machen, oben durch eingeschobenes Glas das Talkum ist teilweise entfernt worden. Wenn auch bei einem solchen Kessel eine Reihe von Uebelständen wie dem Dampfkesselbetrieb ergibt, so ist er nichtsdestoweniger nicht zweckmäßig, denn es tritt keineswegs selten der Fall ein, daß nach Schluß des allgemeinen Betriebes Vulkanisationen ausgeführt werden müssen oder einzelne Gegenstände einer besonderen mehrstündigen Vulkanisation bedürfen, beispielsweise große, mit Kautschuk überzogene Walzen.

Da das Wärmeleitungsvermögen des Wasserdampfes je nach dem Wassergehalt verschieden ist, erscheint es zur gleichmäßigen Vulkanisation erwünscht, den Dampf vom Wasser möglichst zu befreien. Hierzu wird der Dampf überhitzt. Eine solche Vorrichtung von F. W. Sunbury (D. R. P. 38 854 Kl. 39) besteht aus einem einfachen Vulkanisierkessel, der über einer Feuerung angeordnet und mit einem leichten Mantel umgeben ist, so daß die Rauchgase zwischen Kessel und Mantel hindurchstreichen. Das Dampfzuführungsrohr ist unten am Boden des Kessels entlang geführt. Die heute allgemein benutzten Dampfüberhitzer dürften diesem Zweck viel besser entsprechen. Um überall im Vulkanisierkessel die gleiche Temperatur zu erhalten, hat man ferner die Träger für die Vulkanisierformen oder diese selbst um eine mit der Kesselachse zusammenfallende Achse drehbar angeordnet und während der Vulkanisation in Rotation versetzt. Diese Einrichtung ergibt jedoch keineswegs die erwünschte Wirkung, denn die verschiedenen Dampfschichten nehmen an der Drehung teil, so daß die Formen stets mit der gleichen Schicht in Berührung kommen. Diesen Mangel benutzt die Vorrichtung von Gebhardt (D. R. P. 179767 Kl. 39), hier sind die Lager für die Drehachse des Formenträgers derart im Kessel angebracht, daß die Drehachse sich mit der Kesselachse schneidet. Dementsprechend wird der im Kessel befindliche Dampf fortwährend durcheinander bewegt, wenn noch dadurch unterstützt wird, daß die Trägerachse abwechselnd rechts und links herumgedreht wird.

Bei der Anwendung von Dampf als Heizmittel ist die im Kessel vorhandene Pressung abhängig von der Temperatur. Da hier dieser nun bestimmte Höhe nicht überschritten werden kann, ist auch die Druckhöhe entsprechend begrenzt. Um aber hierbei unbeschränkt zu sein, wird der Kessel mit Luft oder einem anderen Gas unter dem gewünschten Druck gefüllt, die schädliche Wirkung des Sauerstoffs der Luft kann man vermeiden, indem man ein indifferentes Gas, z. B. Stickstoff oder Kohlensäure verwendet. Die hierbei benutzten Vorrichtungen stimmen im wesentlichen mit den erwähnten Vulkanisierkesseln überein, nur müssen diese dem höheren Druck widerstehen können. Entweder besitzt der Kessel einen Heizmantel und im Innern angebrachte Heizschlangen, durch welche Dampf zirkuliert, um das mittels eines Kompressors eingepreßte Gas auf die erforderliche Temperatur zu bringen (vgl. amerik. Pat. 601 177, 876 431).

Fig. 2. Vulkanisierkessel mit Dampfmantel.

oder das Gas wird außerhalb des Kessels durch einen Erhitzer getrieben und strömt im Kreislauf durch den Kessel, den Kompressor und den Erhitzer (amerik. Patent 735059). Da Luft ein schlechter Wärmeleiter ist, dauert die Heißluftvulkanisation an der Kugel länger als die Dampfvulkanisation, wenn nicht durch bestimmte Zusätze zur Kautschukmasse, z. B. Bleiglätte, die Vulkanisation beschleunigt wird. Dementsprechend ist eine gute Zirkulation der Luft sehr vorteilhaft, wie sie bei der Vorrichtung von A. O. Bourn (amerik. P. 735059) erhalten wird. Hier sind unten und oben im Vulkanisierkessel perforierte Rohre angeordnet. Das untere ist mit dem Saugrohr eines Kompressors verbunden, das obere mit dem Druckrohr, welches in Schraubenwindungen durch einen Erhitzer geführt ist.

Da der Deckel des Vulkanisierkessels notwendigerweise recht häufig entfernt und wieder angebracht werden muß, ist die Bauart des Deckelverschlusses von großer Bedeutung, man kann fast sagen, das wichtigste am Vulkanisierkessel überhaupt. Der Deckel muß schnell und leichte gelöst und befestigt werden können, andererseits aber auch sicher mit dem Kessel verbunden sein. Die aus den Abbildungen 1 und 2 ersichtlichen Schrau-

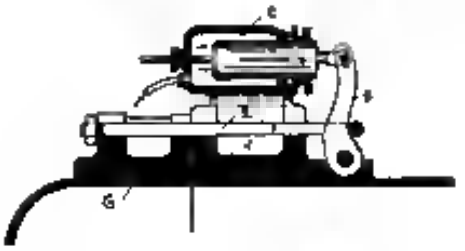


Fig. 3. Kesselverschluß von Stöffler geschlossen

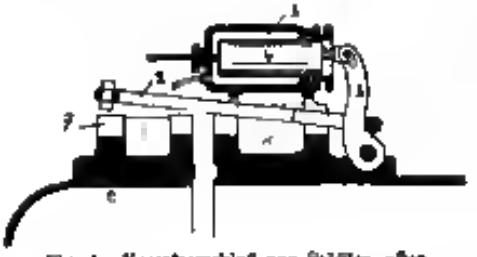


Fig. 4. Kesselverschluß von Stöffler offen.

benverschlüsse entsprechen diesen Anforderungen keineswegs. Da die Muttern gänzlich entfernt werden müssen und der Deckel von den Stiften abgezogen werden muß, ist die Handhabung umständlich. Damit die losen Muttern schnell gelöst werden können, müssen sie leicht auf den Stiften drehbar sein; die Abnutzung beider Teile macht in kurzer Zeit eine Erneuerung der Schrauben erforderlich. Für das Abnehmen des Deckels muß bei größeren Kesseln ein Flaschenzug oder Kran angewendet werden. Diese Uebelstände werden vermieden durch Anwendung von Klappschrauben am Kesselflansch, die in Schlitze des Deckels greifen. Dieser selbst ist drehbar am Kessel befestigt. Hier werden die Muttern nur soweit zurückgedreht, daß die Schrauben ausgelegt werden können, worauf der Deckel wie eine Tür seitlich gedreht werden kann. Der Verschluß kann ebenso leicht wieder geschlossen werden. Bei einem solchen Verschluß sieht Stöffler (brit. Pat. 8473 v. J. 1907) eine Einrichtung vor zum mechanischen Anziehen der Deckelschrauben. Fig. 3 zeigt einen Teilschnitt des geschlossenen, Fig. 4 des geöffneten Kessels.

Auf dem Kesselflansch 1 ist oberhalb jeder Schraube 2 ein Druckwasserzylinder 3 befestigt, in dem sich ein Kolben 4 bewegt. Ein an jedem Kolben angelenkter

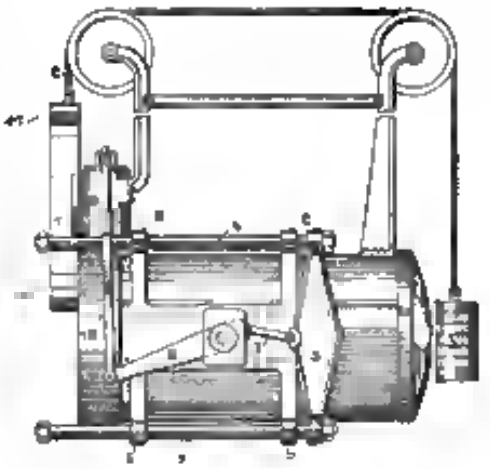


Fig. 5. Kesselverschluß von Hyde.

Hebel 5 greift in einen Bügel an der Schraube und zieht bei der Bewegung des Kolbens in Richtung des Pfeiles gemäß Fig. 3 die Schraube gegen den Deckel 6 und damit diesen gegen den Kesselflansch. Das Anziehen sämtlicher Schrauben erfolgt natürlich gleichzeitig. Bei der Stellung des Kolbens nach Fig. 4 können die Schrauben aus den Schlitzen 7 des Deckels herausgehoben werden.

Anstatt den Deckel drehbar zu befestigen, ordnet ihn Hyde (amerik. P. 703345) verschiebbar an (Fig. 5). Der Deckel 1 hängt an einem Seil 2, das über Rollen geleitet ist und ein Gewicht 3 trägt entsprechend dem Gewicht des Deckels. Die Schrauben 4 sind in Augen 5 am Kessel geführt und an Traversen 6 befestigt, die durch Hebel 7 und 8 verschoben werden können. Dies geschieht mittels eines im Zylinder 9 beweglichen Druckwasserkolbens, der durch die Stangen 10 mit dem Hebel 8 verbunden ist. Die Ansätze 11 am Deckel 1 sind mit unten offenen Schlitzen versehen, so daß sie beim Herschlassen des Deckels über die Schraubenspindeln greifen können, worauf diese beim Anheben des Druckwasserkolbens angezogen werden und der Kessel geschlossen ist. Bei dieser Vorrichtung ist ein Bewegen der Schrauben von Hand nicht mehr erforderlich.

Einen sicheren, dabei leicht zu handhabenden Verschluß ohne jede Schraube stellt die in Fig. 6 veranschaulichte Einrichtung von Möhlen & Seebeck dar (D. R. P. 192446). Der Deckel 1 ist hier ebenfalls als Scheibe ausgebildet und hängt an Ketten 2, welche ein Gewicht 3 tragen. Die Welle 4, auf der die Rollen 5 der Ketten 2 sitzen, kann mittels eines Vorgelegs durch Ziehen an der Kette 6 leicht gedreht und damit der Deckel gehoben oder gesenkt werden. Ansätze am Deckel werden dabei zwischen den Tragern 7 geführt. Die untere Hälfte 8 des Kesselflansches ist mit einer Ringnut versehen, in die ein an der unteren Hälfte des Deckelrandes befestigter Flansch 9 paßt. Der zu diesem gehörige obere Flanschteil 10 sitzt an der oberen Hälfte des Kesselrandes und paßt in einen Flansch 11 mit Ring mit an der oberen Hälfte des Deckelrandes. Demgemäß passen der obere Teil 11 des Deckelflansches den Kesselrand 10 und der untere Teil des Kesselflansches 8 den Deckelrand 9, so daß eine vollständig sichere Verbindung zwischen Deckel und Kessel erhalten wird. Die Abdichtung beider Teile gegeneinander erfolgt durch einen hohlen Metallring, der in einer Ringnut des Kesselflansches liegt und durch ein Druckmittel (z. B. Gas oder Wasser) aufgeblasen werden kann, das durch die Pumpe 12 eingepreßt wird. Als Druckmittel wird zweckmäßig ein schwer siedendes Oel

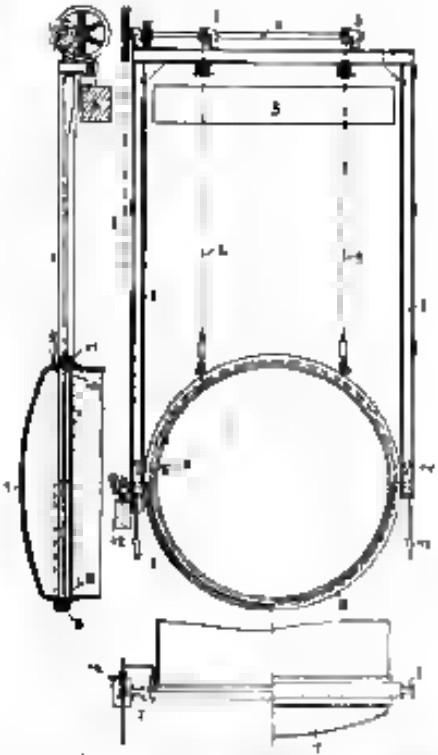


Fig. 6. Kesselverschluß von Möller & Seebeck.

verwendet, eine unzulässige Ueberschreitung des Druckes in der Dichtung verhindert ein in die Druckleitung der Pumpe 12 eingeschaltetes Sicherheitsventil. Zur Sicherung des Deckels in der Verschlußstellung dienen Keile 13, die in Schlitze 14 in den Trägern 7 oberhalb der Führungsnutze eingehoben werden können. Als beste Dichtung hat sich ein Blanoh erwiesen, besondere Dichtungsschnüre aus Kautschuk usw. sind bei Verwendung eines solchen nicht erforderlich.

Eine der beschriebenen Einrichtung ähnliche ist die von Willemi (amerik. Pat. 976969).

Auch für drehbare Deckel sind Verschlüsse bekannt, bei denen keine Schrauben verwendet werden. Eine

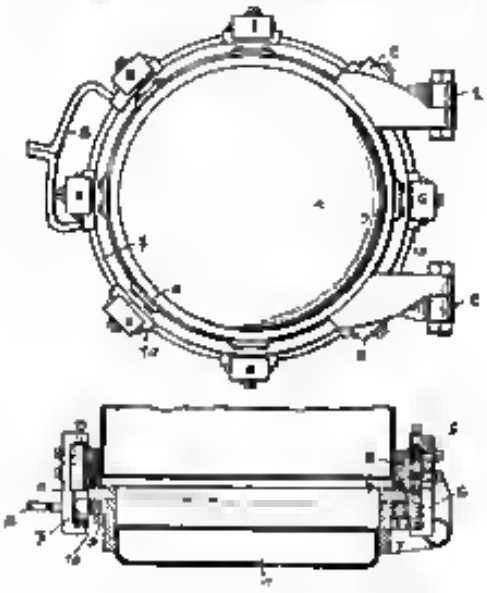


Fig. 7

Fig. 8. Drehverschluß von Shaw

solche Einrichtung von Shaw (amerik. Patent 758862) zeigen die Figuren 7 und 8. Der Deckel 1 ist in den Armen 2 drehbar gelagert, die am Kesselring 3 sitzen, der eine Dichtung 4 trägt. Durch Schrauben 5 am Ring 3 einstellbare Halter 6 greifen über einen Ring 7, der am Deckel drehbar befestigt ist und durch Arme 8 gedreht werden kann. Stücke 9 halten den Ring 7 am Deckel. Gegen die schrägen Innenflächen der Halter 6 können sich Stahlkeile 10 legen, welche am Ring 7 angeschraubt sind. Dreht man den Ring 7 derart, daß die Keile mehr unter die Halter 6 treten, dann wird der Deckel gegen den Kessel gepreßt, bei entgegengesetzter Drehung kommen die Keile ganz außer Eingriff mit den Haltern, so daß der Deckel um seine Scharniere gedreht werden kann. Es steht natürlich nichts im Wege, den Keilring an Kessel und den Halter am Deckel anzubringen. In jedem Fall empfiehlt es sich, zwischen dem Keilring und seiner Führung Rollen vorzusehen, damit der Ring leichter gedreht werden kann. Ein weiteres Ausführungsbeispiel eines solchen Verschlusses von Plekton ist in amerikanischer Patentschrift 965221 beschrieben.

Manche der Kautschukgegenstände, die unter scharfer Pressung vulkanisiert werden müssen, z. B. verschiedene Platten, Matten usw., können nun Vorteil in einem Vulkanisierkessel nicht behandelt werden; es ist vielmehr

Fig. 9. Vulkanisierpresse mit Mattenform

die Anwendung einer Preßvorrichtung, der Vulkanisierpresse erforderlich. Eine solche Presse besteht im wesentlichen aus einer festen und einer oder mehreren beweglichen Preßplatten, die gegen die feste Platte gepreßt werden und dabei das zwischen ihnen befindliche Material dem erforderlichen Druck unterwerfen. Die Platten sind sämtlich hohl und werden mit Dampf gefüllt, so daß der gepreßte Kautschuk unter Druck vulkanisiert wird. Wenn es sich um die Herstellung einzelner Kautschukplatten handelt, wird keine Form verwendet, dann die Preßplatten bilden eine solche zusammen mit einigen seitlich vom Kautschukmaterial angeordneten metallenen Leisten, durch die die Dicke der Platte bestimmt wird. Aus naheliegenden Gründen läßt man jedoch das Material nicht unmittelbar mit den Preßplatten in Berührung kommen, sondern bedeckt es oben und unten durch Bleche aus Stahl oder anderem Metall, die zur Erzielung besonders glatter Flächen emailliert sein können. Indessen auch Formsachen vulkanisiert man mit Vorteil in einer Presse, indem man die Formen zwischen die Platten bringt und sodann die Presse schließt, wodurch die Teile der Formen gegeneinander bewegt werden. Bei der Herstellung der beheizten Kautschukmatten und Teppiche ist nur eine Form erforderlich. Diese wird in einem flachen Rahmen, wie Fig. 9 zeigt, aus einzelnen Stücken zusammenge-

baut, der nach Auflegen einer Kautschukplatte und eines Deckbleches zwischen die Preßplatten geschoben wird. Es ist natürlich erforderlich, daß die Platten der Pressen völlig eben sind und genau parallel bewegt werden. Besonders ersterer Bedingung ist mehr leicht zu erfüllen, da die Platten unter Dampf sich anders verhalten als im kalten Zustande. Demgemäß werden die Platten in der Regel bearbeitet, während sie mit Dampf gefüllt sind. Trotzdem ergeben sich nicht selten noch Anstände infolge Vorhandensein von Kondenswasser in verschiedenen Teilen der Heizkammern. Die Pressen sind selbstverständlich der Größe nach sehr verschieden; während man für viele Arbeiten nur Pressen mit zwei Preßplatten benutzt, finden heute Mehrfachpressen, die dem gleichzeitigen Vulkanisieren einer Anzahl von Gegenständen gestatten, immer mehr Anwendung. (Schluß.)

Kritische Betrachtungen über die Verfahren zum Wasserdicht- und Flammensicher-Imprägnieren von Geweben.

Von Ingenieur Gustav Dietz, Kontitzsch.

Die Verfahren zum Imprägnieren von Geweben bildet ein Gebiet, das bisher nur in geringem Maße von theoretisch gebildeten Chemikern bearbeitet wurde und ist daher auch nur wenig Literatur hierüber zu finden. — Einige kleinere Schriften geben teils kurze Berichte über ausgeführte Verfahren, teils die Wiedergabe einzelner Patentschriften fast durchwegs ohne Kritik; es ist aber leicht erklärlich, daß sich besonders in den Patentanmeldungen viel wertloser Ballast findet, da auch hier ein überwiegender Teil der Anmelder von chemischen Fachkenntnissen nicht beschwert ist und auf Erzielung des Effektes Kraut und Rüben durcheinandermischt. In dankenswerter Weise hat nun Herr Regierungsrat Dr. Oskar Kausch eine umfassende Zusammenstellung der einschlägigen Patentliteratur gebracht (siehe Kunststoffe 1912, Nr. 2, 3, 5) und dieselbe gleichzeitig höchst übersichtlich gruppiert, es soll nun im folgenden versucht werden, eine Kritik der patentierten Verfahren zu geben. Hierbei ist es am zweckmäßigsten, jede Gruppe, die durch ein zur Verwendung gelangendes Hauptmaterial charakterisiert ist, separat zu besprechen.

Gruppe 1 (Kunststoffe 29, 30)[1]) behandelt das Wasserdichtmachen unter Verwendung von Oelen, Fetten und Harzen etc. — Es sind hier zwei wesentliche Gruppen zu unterscheiden, nämlich Verfahren, die hauptsächlich mit trocknenden Oelen mit den verschiedensten Zusätzen arbeiten, weitere Verfahren, die nicht trocknende Fette als Hauptmaterial verwenden. Gewebe, die unter Verwendung trocknender Oele imprägniert und erhalten meist eine vollständig deckende Schichte ein- oder beiseitig aufgetragen und also nicht porös, auch ist nicht die Faser imprägniert, sondern eine Deckschichte mit dem Gewebe verbunden analog wie bei der Fabrikation von Kunstleder etc. Für viele Zwecke besonders minderer Art sind solche Waren brauchbar; störend ist die meistens klebende Beschaffenheit, sowie die Härte der Produkte, die oft auch eine Verminderung der Festigkeit mit sich bringt. Die große Zahl der auf derartige Verfahren erteilten Patente ist ganz unnötig, die meisten Anmeldungen bringen nichts wesentlich Neues, meist nur Materialien, die zur Verbilligung oder Aufhöhung dienen und gemäß der Art der Anmelder manchmal auch gar nicht mit trocknenden Oelen mischbar sind. Als derartige Füllmittel werden verwendet: Mineralische Stoffe, Erden, Erdharzen, Lehm, Torfmoos, Tragasolgummi, Harze, Rohölraffinerieabfälle etc. etc., daß die Qualität der Schutzschichte durch diese Zusätze nicht verbessert wird, liegt auf der Hand. Eine Reihe anderer Patentanmeldungen verwendet Zusätze von nicht trocknenden Oelen, die selbstverständlich die Trockenfähigkeit wesentlich herunterdrücken.

Im speziellen sei erwähnt das amerik. Pat. 574793, das die Linoleumfabrikation umfaßt und linoleumähnliche Produkte erzeugt, weiters das amerik. Patent Nr. 625030, das den Anstrich in mehreren Manipulationen vorsieht, wie dies wohl oft in der Praxis vorgenommen wird. (Ich gehe absichtlich auf Sinnlosigkeiten, wie Mischen von Alkohol und Leinöl in dieser Anmeldung oder von Zinksulfat und Seife, die wasserunlösliche Zinkseife bilden, in der französ. Patentanmeldung Nr. 374944 nicht ein). Das amerik. Patent 680733 sieht innerhalb der deckenden Schichte ein Appretieren mit irgendwem Mittel vor, was gleichfalls nur bezweckt, an dem teuren Oel zu sparen, und wirksamer ist als ein Zumischen einer Füllmittels. Eine interessante Anwendung der Konsistenzbarkeit der Holzöle wird im österr. Patent 12291 gebracht, leider ist dieselbe gleichfalls praktisch nicht verwertbar, da die Temperaturen, bei denen Holzöl koaguliert, so hoch liegen, daß die Gewebe zerstört werden, auch sind die erstarrten Massen nicht genügend elastisch.

Im ganzen resumierend liegt also der Zahl dieser Patentanmeldungen eine gesunde Idee zugrunde, doch wird dieser bekannten Idee durch die Anmeldungen nichts wesentlich Neues hinzugefügt.

Die Patentanmeldungen, die nicht trocknende Oele und Fette verwenden, sollen im Anschluß an die Verfahren, die Paraffin, Stearin etc. verwenden, behandelt werden, da sie sich an diese Gruppe eng anschließen.

Die nächste Gruppe 2, Kunststoffe 30, 31, bringt die Verfahren, die Kautschuk, Guttapercha, Balata etc. enthalten.

Bei dem überwiegenden Teil der praktisch ausgeführten Verfahren wird auch hier eine dieser Materialien eine Schutzschichte gebildet, die das Gewebe ein- oder beidseitig einhüllt, hierauf wird vulkanisiert, um die Widerstandsfähigkeit des Kautschuk gegen Luft, Licht etc. zu erhöhen. Die ganze Fabrikation bildet eine eigene Industrie, die sich eng an die Gummiindustrie anschließt. Von den zahlreichen Patentanmeldungen bringen die meisten auch hier nur Füllmittel für den Kautschuk, teils wertlose, teils brauchbare, die hierauf meist bekannt sind und allgemein verwendet werden, jedenfalls keinen Patentschutz verdienen. Das Rohmaterial ist im Verhältnis zu dem sonst bei der Imprägnierung verwendeten Materialien außerordentlich teuer, daher sich die ganzen Artikel nur für Spezialzwecke empfehlen, es sind dies z. B. die viel verwendeten Gummikleidungsstoffe, Ballonstoffe etc. — Verfahren, die das hochwertige Material mit ganz minderwertigen derart mischen, daß die Qualitäten des ersteren ganz verloren gehen, sind unbenutzbar und höchstens wertlos (Beispiele hierfür sind D. R. P. 67393, Brit. Pat. 18130 etc. etc.). Ebenso sind Verfahren, die mit Lösungen arbeiten und nicht vulkanisieren, wertlos, da die erzielte Wasserdichtigkeit wohl eine gute ist, die Produkte jedoch entsprechend dem Werte des Materials nicht genügend haltbar sind. Eine eingehende Kritik einzelner Patentanmeldungen erübrigt sich demnach, da die meisten mit wirklicher Fabrikation nichts zu tun haben.

[1]) Sämtliche Ziffern geben immer die Seitenzahl an, gemeint ist immer Jahrgang 1912, in welchem der Aufsatz von Reg.-Rat Dr. O. Kausch erschienen ist.

Digitized by Google

Gruppe 3: Imprägnierung der Gewebe mit Paraffin, Wachs, Stearin und dgl., Kunststoffe 31, 52 resp. 29, 34, wozu ich die Imprägnierung mit nicht trocknenden Oelen und Fetten einbeziehe. Es ist dies die erste Gruppe von Imprägnierungsverfahren, die ein eigentliches Imprägnieren in dem Sinne gestatten, daß das Aeußere des Gewebes wenig oder gar nicht geändert wird und trotzdem Wasserdichtigkeit erzielt wird. Es bleibt also Gewebestruktur, Farbe, Porosität im wesentlichen erhalten. (Je nach Intensität der Imprägnierung ist dieselbe manchmal bereits äußerlich merkbar manchmal aber auch für das Fachmann schwer nachzuweisen.) Betreffs der Bewertung nachhaltiger Verfahren resp. Patente ist zu bemerken, daß sich dieselben praktisch nur dann durchsetzen können, wenn ein bleibender dauerhafter Imprägnierung oder bei gleich gutem Effekt wesentlich ökonomische Vorteile bieten und beide Punkte wird von den Anmeldern oft keine Rücksicht genommen. Im einzelnen will ich die Patente dieser Art in drei Gruppen bringen, nämlich a) solche, die die verwendeten Stoffe direkt (Paraffin etc. geschmolzen) auf die Gewebe aufbringen, b) Verfahren, die Lösungen der Fette, Wachse etc. verarbeiten, und c) Verfahren, die mit Emulsionen arbeiten.

Zur Gruppe a gehört der Brit. Pat. 17977/1907, 20531/1909, 30916/1912, das Verfahren ist zweifellos ökonomisch, doch ist nicht bekannt, wie sich der Imprägnierungseffekt stellt.

Der überwiegende Teil der Anmeldungen betrifft die Gruppe b. Als Lösungsmittel werden Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Naphtha, ätherische Oele etc. angegeben. Da bei der Fabrikation die Lösungsmittel wieder verdampft werden müssen, und natürlich nur die Verfahren mit den billigsten Lösungsmitteln konkurrenzfähig, alle andern schaltet man da sie bei beträchtlichen Mehrkosten keinerlei technischen Vorteile bieten. Wichtig ist merkwürdig, daß eine ganze Reihe Patentanmeldungen reinen Alkohol als Lösungsmittel heranziehen, in dem die meisten Fette und Oele (mit Ausnahme von Ricinusöl) gar nicht oder schwer löslich sind, es ist dies direkter Unsinn, wie er leider in diesem ganzen Gebiete sehr häufig gedruckt wird. Die ätherischen Oele dienen praktisch nur zur Parfümierung. Zur Präparation in dieser Art werden folgende Substanzen empfohlen: Lanolin (Brit. Pat. 10800/8433), Paraffin, Vaseline, Stearin, Wachs, Ozokerit, Kolophonium, Kopale, Walfrath, Petroleum, Ricinusöl, Palmöl, Hammeltalg, Harzöl, Carnaubawachs etc. etc. ohne daß Vorteile bestimmter Substanzen angegeben werden. Auf Unsinn, wie die Verwendung von in solchen Mischungen unlöslichen Metallsalzen (z. B. Bleizucker, Amerik. Pat. 848369) sei nicht weiter eingegangen.

Gruppe c betrifft die Verwendung obengenannter Fettstoffe in Emulsion und hat vor der Gruppe b den wesentlichen ökonomischen Vorteil, daß das teure Lösungsmittel erspart wird. Von den Emulsionen wird ein großer Teil unter Verwendung der in Gruppe 5 behandelten Leim- und Kasein-Substanzen erzeugt und soll bei dieser Gruppe behandelt werden. Weiterhin werden Seifenlösungen zur Emulgierung verwendet (Brit. Pat. 17057). Als interessantestes Verfahren dieser Gruppe sei das D. R.-P. 186450 (Kunststoffe 30) erwähnt, das Emulgieren von Fetten, Wachsen etc. in den wässrigen Lösungen von Ammoniaksalzen der Fett- und Harzsäuren verwendet. In der Wärme ist das Ammoniak leicht zu verflüchtigen, worauf die verwendeten Imprägnierungsmitteln in unlöslicher Form zurückbleiben.

Anschließend an die Gruppe 3 möchte ich noch die Verfahren behandeln, die Metallsalzen (Kunststoffe 89, 90) im fertig vorgebildeten Zustand verwenden. Diese Verfahren stehen nunmehr die Gruppe 3 als der Gruppe 2 (Imprägnierung mit Metallsalzen), trotzdem in beiden Fällen als Endergebnis Metallseife auf der Faser niedergeschlagen wird. Gleichzeitig arbeiten die einschlägigen Patente oft auch mit den übrigen in Gruppe 3 verwendeten Materialien, wodurch die Aehnlichkeit eine noch größere wird. Hierher gehört das D. R.-P. 88012 (resp. Brit. Pat. 15893), Kunststoffe 88, das Ton, Erde, Seifen in Benzol gelöst unter Zusatz von Fetten, Oelen, Harz etc. verwendet — ähnlich verwendet das D. R.-P. 124973 Zinkseifen in Benzol gelöst — D. R.-P. 22 verwendet Kalk-Harzseifen in Terpentinöl gelöst unter Harz und Leinölzusatz. Man sieht, die Verfahren gleichen den unter 3 b beschriebenen (Wachse etc. in Benzol etc. gelöst) und ist nach der Effekt ein ähnlicher.

Abweichend ist das Oesterr. Pat. 1952, nach welchem Kupfer oder Aluminiumseifen mit Ammoniak emulgiert werden. Doch ist wohl anzunehmen, daß Emulsionen minder tief in die Faser eindringen, als die Lösungen bei Benzollösungen.

Gruppe 4. Kunststoffe 52, 53, verwendet Zelluloid, Nitrozellulose oder Pyroxylin, auch diese Materialien dienen, wie die der Gruppen 1 und 2, hauptsächlich dazu, auf dem Gewebe einen vollständig dichten, wasserabstoßenden Ueberzug zu bilden und kann so der gewünschte Effekt, gute Wasserdichtigkeit, vollständig erzielt werden. Der Hauptnachteil in den ganzen Verfahren dieser Gruppe liegt in den hohen Gestehungskosten des Rohmaterials, wozu noch die beträchtlichen Kosten für das angewendete Lösungsmittel kommen. Für eigentlich wasserdichte Gewebe haben auch die Verfahren daher praktisch noch weniger eingeführt, zumal wird die Schönheit der Ueberzugsschichte mit als Haupteffekt der Erzeugung angesehen (siehe Dorst, Kunstlederfabrikation, Kunststoffe 1912 Nr. 6, 7). Einzelne Patente sehen auch ein Verfahren analog dem dort beschriebenen vor (z. B. D. R. P. Nr. 112097, Kunststoffe 53). Von den übrigen Patenten ist zu erwähnen das D. R.-P. 93106, bei dem eine dünne plattenförmige Schichte aufgebracht wird, die jedoch viel mehr haftet als eine Schichte, die aus einer dünnen Lösung entsteht und sich viel besser an Gewebe einsaugen kann. Bei diesem Verfahren wurde Ricinusöl der Masse direkt zugesetzt, das brit. Patent Nr. 12683 behandelt einerst mit Oel, dann mit Nitrozellulose, woraus nur Nachteile resultieren, da auch hier schließlich Harzen die Folge ist.

D. R. P. 180489 verwendet ständischen Mosin als Füllstoff und bildet dieses Verfahren einen Uebergang zu den Patenten der folgenden Gruppe. Die übrigen „Verbesserungen" seien nicht erwähnt, ein Teil ist auch hier absolut sinnlos (Verwendung Zinkchlorat oder Kaliumchlorat mit Pyroxylin, Amerik. Pat. 612066, dürfte vielleicht als Sprengstoff brauchbar sein).

Gruppe 5, Kunststoffe 53, 54, verwendet Leim, Eiweiß oder Kasein, meist in unlöslich gemachter Form. Durch an durch gegerbtes Fixieren bleibt ein beträchtlicher Teil des Quellungsvermögens erhalten (s. Stumitzer, Kunst. Massen, Kunststoffe 1912, Heft 1). Gleichzeitig würden die Massen zu hart und werden zum Weichmachen dann Glyzerin, Melasse, Fette, Oele etc. zugesetzt. Ein Teil dieser Substanzen ist nun wasserlöslich, so daß ein Wasserdichtmachen erst durch ein darauffolgendes Imprägnieren, z. B. nach einem Verfahren der Gruppe 1 erzielt werden muß (D. R. P. 78018 und auch Schweizer Patent 8529). Andere Verfahren verwenden größere Quantitäten der unter Gruppe 3 verwendeten Hauptmaterialien Paraffin, Stearin, Wachs, Fette, Oele etc. und kann so ein gewisser Grad von Wasserdichtigkeit erzielt werden (Amer. Pat. 356947). Alle Patente, die unlöslich gemachten Gelatinen unter Zusatz von Glyzerin etc. verwenden, sind zum Wasserdichtmachen wertlos.

Gruppe 6. Kunststoffe 88, verwendet zur Imprägnierung Asphalt, Bitumen und ähnliche Rückstände

Google

Die Rohmaterialien sind außerordentlich billig, die Aufbereitung ist höchst einfach. Der Hauptnachteil der verwendeten Rohmaterialien ist, daß sie bereits im gewöhnlichen Zustand allmählich kenntlich und daher für bessere Artikel unbrauchbar sind, weiterhin ist der Schmelzpunkt teilweise sehr niedriger und tritt bereits bei mäßig erhöhter Temperatur starkes Kleben auf, so daß Waren, die sie imprägniert sind, nach dem Zusammenlegen nicht mehr auseinanderzubringen sind, wenn nicht eine Zwischenschichte verwendet wird. (Ein Anklebe ist die Druckpapierfabrikation, bei der Kleie als Schutzschichte dient.) Man wird auch hier um die Imprägnierungsmassen eine Schutzschichte bilden, die das Gewebe auf einer oder beiden Seiten umhüllt, die bereits vor dem Zusammenkleben geschützt werden muß. Unter den branchebaren Patentanmeldungen verwenden viele Kombinationen mit den Verfahren anderer bereits ehemaliger Gruppen und unterscheiden sich dementsprechend der Effekt. So z. B. D. R.-P. 100700, das Materialien der Gruppe 3 verwendet (Paraffin, Stearin), das Brünnlin Patent 20564, das auch Gruppe 5 anschließt (Chromleim in wässriger Lösung).

Von den Patenten bringen weitere eine Reihe spezielle Füllmittel, so D. R.-P. 127582 verwendet Zellulose. Endlich bringt eine Reihe von Anmeldungen bestimmte Unterzugstoffe, um das Zusammenkleben zu verhindern, so D. R.-P. 78079 eine Schutzschichte aus Papier, das französ. Patent 358819 pulverisierten Stearit. Eine Reihe von Patenten macht endlich auf gewisse Rückstände der Petroleumdestillation aufmerksam, die gleichfalls für diese Imprägnierungszwecke geeignet sind (das Amerik. Patent 348993, 909168 und das D. R.-P. 78079).

Gruppe 7, Kunststoffe 88, verwendet Alginatviskosen Substanzen, das französ. Pat. 320478 Viskose selbst, die wohl, da dieselbe Zellulose (respektive eine Hydratzellulose) regeneriert nur ein Füllmittel dient. Das britische Patent 22371 verwendet Viskose unter Zusatz von Petroleumrückständen.

Ueber den Effekt der mit Verdickungsmassen aus Amorphophallusarten arbeitenden D. R.-P. 147029 und österr. Pat. 42182 ist nichts Näheres bekannt.

Gruppe 8, Kunststoffe 88, 89, 90, behandelt Verfahren, die als Imprägnierungsverfahren im eigentlichen Sinne dem Wortes anzusehen sind, da der Effekt nicht durch Anfüllung von wasserunlöslichen Metallen, Verstopfung der Poren des Gewebes etc. erzielt wird, sondern durch eine Präparation der Faser selbst. In den meisten Fällen wird auch das Aeußere des Gewebes durch diese Präparation, deren Hauptmaterial verschiedene Metallsalze sind, nicht beeinflußt, nur Anzeichen tritt nur dann ein, wenn die niedergeschlagenen Metallverbindungen gefärbt sind, oder bei Verfahren, die die Gewebefaser lösen und selbstverständlich die Gewebestruktur verändern. Oft tritt auch hier wieder eine Kombination mit Verfahren anderer Gruppen ein, vor allem mit dem Zwecke, nötige kolloide Metallverbindungen auf der Faser niederzuschlagen, weitere jedoch noch zu dem Zwecke, gleichzeitig Poren zu verstopfen und den Imprägnierungseffekt durch Imprägnierung mit mehreren verschiedenen Agenzien zu verstärken.

Unter den verwendeten Metallsalzen stehen in allererster Reihe die Aluminiumsalze und besonders die Azetate, was durch die saure Reaktion die meisten anderen Aluminiumsalze bedingt ist, die Stärken bekanntermaßen vegetabilischen Fasern (Zellulose) leicht schädigen. Patente, die die Tonerde als unlösliche Massen niederschlagen, sind z. B. D. R.-P. 37665, laut welchem Kreide und Seife verwendet wird, weitere eine ganze Reihe Patente, die Tonerde verwenden (um gleichzeitig feuersicher zu imprägnieren), so die britischen Patente 21020, und 14106, das französ. Patent 366951 etc. etc. Noch Möglichkeit nicht man hinein nicht getrennte Lösungen verwenden, um Bad zu vermeiden, doch dürfen sich die Imprägnierungsmittel hierauf nicht bereits in der Lösung gegenseitig ausfällen, wie z. B. das britische Patent 103 7 den Alaun und Alkalilauge verwendet; es ist dann natürlich ein Unsinn. Außer Aluminium werden besonders Zinksalze, französ. Patent 391932, Erdalkalien, amerik. Patent 742212 angegeben, doch wird der Effekt hierdurch wohl nicht verbessert.

Die Patentanmeldungen, die Wolframate, Molybdate etc. verwenden, sind bereits durch den Preis der Rohmaterialien zumeist außer Konkurrenz.

Das französ. Pat. 317679 verwendet Eisen, Kupfer, Chromsalze abwechselnd mit Soda, Seife etc., gibt also das Prinzip der Kleidfärbung.

Das D. R.-P. 165201 bringt eine besondere Art der Nachbehandlung mit schwachen kochenden Harzseifenlösungen, die wohl geeignet ist, den Zustand, in dem die Imprägnierungsmittel auf der Faser angeschieden sind, zu verändern.

Eine besondere Gruppe bilden die Verfahren, die mit Kupferoxydammoniak arbeiten, die im Verfahren und Effekt viel Aehnlichkeit mit der Glanzstofffabrikation besitzen. Die Patentanmeldungen betreffen teils Verwendung bestimmter Lösungen, teils beabsichtigen sie nur, die Farbe des fertigen Produktes beständig zu ändern. Einzelne Färbemethoden bringen zur Anwendung D. R.-P. 87998 und 90156, sowie 82623.

Aenderungen der Farbe mit wesentlicher chemischer Veränderung der Farbe bringt das D. R.-P. 84569, der die Kupferoxydammoniaklösung eine Chromatlösung zusetzt. — Durch eine Nachbehandlung verändert der D. R.-P. 606966 die Präparation, indem das Kupfer durch farblose basisch schwefelsaure Tonerde ersetzt wird, weiters das D. R.-P. 83902, das das Kupfer zu Sulfid etc. verwandelt.

Unter den Patenten, die bestimmte Lösungen verwenden, wäre zuerst das britische Patent 19013, das Kupferammoniakcarbonat verwendet, das bekanntlich auf Zellulose schwächend einwirkt, zu erwähnen. Weiters das D. R.-P. 42193, das in der Kupferoxydammoniaklösung Zellulose löst, die als Füllmittel dient. — Das D. R.-P. 50936 und das Schweizer Pat. 18797 endlich ersetzen in der Kupferoxydammoniaklösung das Kupfer teilweise durch Zink — und ist diese Lösung wohl gleichfalls weniger färbend und weniger wirksam.

Eine beidseitig verschiedene Imprägnierung sieht das D. R.-P. 83904 vor und wird derartiges auch Fall weise in der Praxis verlangt.

Von den Verfahren der Gruppe 9, Kunststoffe 90, sind die mit Elektrolyse arbeitenden für die Praxis wohl wertlos, da der Konstitution und dem Aufbau der Faser nach keinerlei Möglichkeit zu ersehen ist, zu günstigen Effekten zu kommen. — Anders steht diese mit dem österr. Pat. 13031, das unter Druck arbeitet, um ein tiefes Eindringen in die Faser zu erzielen, es wird hiermit ein sehr wichtiges Problem angeschnitten (auch in der Färberei ist das gleiche Problem der Durchfärbung vorhanden), wohl aber noch nicht in praktisch entscheidender Weise gelöst.

Verfahren zum Flammenfeichmachen von Geweben etc.

Der angestrebte Effekt muß hier zunächst klar präzisiert werden, es ist nicht möglich, Gewebe unverbrennlich zu machen, da bei Erhitzung auf höhere Temperatur auch bei Luftabschluß immer Verkohlung (trockene Destillation) eintritt. Es ist jedoch möglich, Gewebe so zu imprägnieren, daß sie keine Flamme bildet und daher selbst nicht weiter brennt (bei langem Erhitzen und Luftzutritt können trotzdem die Produkte der trockenen

Destillation aus Flamme bildet, doch kann sich dieselbe nicht selbst weiterverbreiten. Es ist daher vorgeschlagen, daß bei sonst leicht verbrennlichen Dekorationen etc durch eine Stichflamme ein größerer Brand entsteht. Betreffend die verwandten Verfahren kann man der Patentliteratur nach mehrere Gruppen unterscheiden. Am einfachsten sind diejenigen, welche große Mengen unverbrennbarer Stoffe als Überzug auf dem Gewebe fixieren oder das Gewebe mit einer großen Menge vollständig durchsetzen, naturgemäß werden so schwere harte Gewebe erzielt, die für viele Zwecke unbrauchbar sind. Eine wesentliche Verringerung der verwendeten Materialmengen resp. ein wesentlich besserer Effekt läßt sich erzielen, wenn die unverbrennlichen Substanzen so gewählt werden, daß sie bei niedriger Temperatur schmelzen oder gar verdampfen und so das Gewebe vor Lufteintritt schützen, wodurch eine Flamme erst bei lang andauerndem starken Erhitzen entstehen kann.

Oft werden auch hier Körper der letzten beiden Art kombiniert, so daß sowohl verdampfende als auch schmelzende Schutzmittel verwendet werden. Ein typisches Muster für das zuerst genannte Verfahren (Überzug mit nicht brennbaren Substanzen nicht schmelzend oder verdampfend) bietet das Amerik. Patent 496599. Ähnlich ist das D. R. P. 108723, das zunächst einen Anstrich mit Kieselguhr, Kreide und Leinöl und einen oberstes Aestrich aus Wasserglas, Chlorkalzium und Kochsalz vorsieht. (Der oberste Aestrich ist bei nicht allzuhoher Temperatur unschmelzbar.) Weitere hierhergehörige Patente, die naturgemäß sehr viel Material auf dem Gewebe anhäufen müssen, sind die brit. Patente 25166, 25167, die Magnesiumsalze auf der Faser abscheiden, das brit. Patent 9840, das Aluminiumhydroxyd auf der Faser fällt. Weitere die ganzen Anmeldungen, die Wasserglas in Verbindung mit Erdalkalien verwenden, und die immerhin bei genügend dickem Auftrag eine vollständige Schutzschicht bilden, so das britische Patent 21848, 8360 etc.

Zu den meist verwendeten leichter schmelzbaren Salzen gehören vor allem die borsauren, phosphorsauren Salze, weiters Stannate, Wolframate, Molybdate und titansaure Salze (Beispiele gebe die D. R. P. 150465, 152471, 151641, 114024, 18916, das britische Patent 24978 und die amerik. Pat. 802311 etc.). Bei einem Teil der Anmeldungen werden auch Ammoniaksalze bereits als Zusätze verwendet.

Erwähnt sei, daß einige Anmeldungen z. B. das brit. Pat. 18771 auch Gelatine resp. Kartoffelstärke verwenden, um auf sich bereichere Substanzen die jedoch größere Salzmengen zurückhalten können.

Als letzte Gruppe seien die Anmeldungen genannt, die flüchtige Bestandteile verwenden, die den Zutritt von Luft verhüten, es sind dies hauptsächlich die Ammoniaksalze, die auch in einer ganzen Reihe von Verfahren verwendet werden, z. B. brit. Pat. 16372, 9300, 27225, 6558 (das auch Salpeter verwendet, der nicht geeignet ist, flammensicher zu machen!) etc.

Ein Hauptumstand, wie viel von jedem Material annähernd auf dem Quadratmeter einer Ware von bestimmtem Gewicht zurückbleiben soll, um den gewünschten Effekt zu geben, ist durchwegs nicht angegeben, ebenso wenig sind auch Vergleiche mit auf anderem Wege erzielten Effekten angegeben und fehlt dadurch jede Grundlage für eine eingehendere Kritik. Speziell bei den flammensicheren Imprägnierungen sei auch bemerkt, daß gerade ein Teil der wirksamsten Verfahren (mit Ammoniaksalzen, Phosphaten etc.) in sich auswaschbar ist, also absolut nicht wasserdicht und witterungsbeständig, und ist daher eine weiche, poröse, gut flammensichere und zugleich wasserdichte Imprägnierung ein heute noch ungelöstes Problem.

Die Verfahren und einige typische Vorrichtungen zum Abscheiden des Kautschuks aus den Milchsäften kautschukliefernder Pflanzen in technischer und chemischer Beziehung.

Von Dr. O. Knauer und Dr. Fr. Frank.

II. Teil

Technische Gewinnung von Kautschuk aus der Kautschukmilch

Von Dr. Fritz Frank, Berlin.

(Fortsetzung)

In der Einleitung zu dem vorhergehenden I. Teil dieser Zusammenstellung sagt Knauer, daß der Ausdruck Koagulation für die Ausfällung des Kautschuks aus der Milchsäften nicht recht zutreffend sei. Er schlägt in Anlehnung an die diesbezüglichen Arbeiten von Weber vor, den Ausdruck Koalescenz zu gebrauchen. Dieser Vorschlage ist eigentlich in der näheren Technik schon Genüge getan, man braucht nahezu den Bezeichnung für das Sichvereinigen (Koalescenz) auch den Ausdruck Agglutination, welcher einen Abstammung auch das Gleiche bedeutet und welcher allgemeiner für gleichartige Vorgänge mehrfach bereits Eingang in die Technik gefunden hat. Trotz dieses Gebrauchs bei der Bezeichnung Koagulation doch immer noch ihre grundlegende Berechtigung, diese Berechtigung muß darauf zurückgeführt werden, daß die Ausscheidung des Kautschuks aus den Pflanzensäften doch darauf basiert ist, daß Eiweißkörper in denselben enthalten sind, welche gerinnen bei den verschiedenen Arbeitsweisen und dann den Kautschuk mechanisch mitreißen. Es hat sich auch typisch gezeigt, daß man die Abscheidungsmittel ändern muß je nach der Art der Eiweißsubstanzen, welche den Kautschuk begleiten. Hierfür ist der schlagendste Beweis die Abscheidbarkeit des Hevenkautschuks durch Säure einerseits (Protein) und das Verhalten des Kickxiakautschuks (Funtumia) andererseits, bei welchem Säurezusatz keine Ausscheidung zu bewirken vermag. Nach Arbeiten von Fickendey (Gummi-Ztg. XXIV, Nr. 1, S. 12), die von anderen Seiten u. a. auch von uns bestätigt wurden, ist der darauf zurückzuführen, daß hier peptonartige Substanzen d. Pflanzeneiweißkörper sind. Ob gerade wirklich Peptone oder andere noch komplizierte, erheblich schwefelhaltige und etwas stärkere Eiweißsubstanzen vorliegen, mag dahingestellt bleiben. Nach unseren Arbeiten ist eine gewisse Wahrscheinlichkeit nach der letzteren Richtung hin gegeben. Jedenfalls eine steht fest, daß in diesen Pflanzensäften verhandenen komplizierten Eiweißsubstanzen gerinnen nicht auf Säurezusatz und andere Proteingerinnungsmittel, sondern sie reagieren mit Formaldehyd (Formalin), mit Alkaloidreagenzien (Quecksilberchlorid, Tannin) etc. Setzt man solche Substanzen zur Kickxiamilch, so entsteht rein äußerlich sofort die Kautschukabscheidung. Auf Hevea-Latex und andere dagegen wirken einige von den neuerdings genannten Zusätzen gerade die Emulsion erhalten ein.

Digitized by Google

Auch Ammoniak, welches für die letztgenannten und manche andere Milchsorten auch Fleischzusatz, z. B. präservierend zu wirken vermag, bewirkt bei der Kieksäure Abscheidungen.

Wenn in dem Vorgesagten die Abhängigkeit der Ausscheidung der Kaseïnkörper eine der Milch von der Zusammensetzung der Eiweißbestandteile schon gezeigt ist, so sei dies noch weiter ausgedehnt dadurch, daß man allgemein sagen kann:

„Alle eiweißfällenden und dehydratisierenden Mittel wirken auch hemmend auf die Kaseïnbildung."

Dieser Satz gilt in der natürlichen Folgerichtigkeit nur, wenn wir uns für die Wirkung der betreffenden Chemikalien auf die im Latex vorhandenen Eiweißstoffe. Wie Säuren wirken auf Hevea, Mangan hat neutralisierende Salze wie Alaun, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid usw. ferner die unter dehydratisierend wirkenden Kochsalz und Aequivalenter Salze. Daß Säuren sowohl anorganische wie organische, bei derartig zusammengesetzten Milchsäften die gleichartige Wirkung haben müssen und haben, bedarf nach dem Dargestellten keiner weiteren Worte. Man kann daher bei Verwendung von Zitronensäure, Essigsäure oder Milchsäure für diese Zwecke von keiner unnötigen Entdeckung reden, ebenso wenig wie man für Ersatz dieser Produkte durch Ameisensäure von einer gänzlich neuen und unerwarteten Erfindung sprechen kann. Etwas anderes ist es, wenn man bei Verwendung derartiger Substitutionsprodukte gleichzeitig andere, z. T. unerwartete Beobachtungen macht. So wird man z. B. eine typisch trabenartige Beobachtung für unser Gebiet als Sonderung der Wirkung der Fleischsäure als Koagulationsmittel machen. Hier ist es zunächst die Wirkung der außerordentlich kleinen Säuremenge, welche zu beobachten war und daneben dann die dritte gleichzeitige präservierende Wirkung derselben. Auf die Kunstwirkung dieser Substanz wird weiter unten noch eingegangen werden, ebenso darauf, warum Kohlensäure in Gasform angewandt, in einzelnen Fällen zu besonderen guten Produkten führt. Jedenfalls sind hier wie dort Differenz bzw. Indifferenz den begleitenden Eiweißsubstanzen gegenüber von ausschlaggebender Bedeutung. Haben wir nun allein die Abhängigkeit der Kaseïnabscheidung von der begleitenden Anwesenheit der Eiweißsubstanz besprochen, so müssen wir für die Abhängigkeit der beiden Substanzen voneinander für die Technik den Gerinnungsvorgang noch weitere Aufklärung geben. Es sei dies mit dem Leitsatz getan:

„Abscheidungsmittel, welche auf die begleitende Eiweißsubstanz ausscheidend oder die Zersetzung einleitend wirken können, bedürfen neben dem Gerinnungsmittel noch der gleichzeitigen Anwesenheit von Koagulationsmitteln. Substanzen, welche solche zersetzende Wirkung nicht haben, können für sich allein Anwendung finden."

Der einzelne Beweis für diesen zweiten Leitsatz ist in der Gewinnung des Pawakautschuks Amazonas geboten gegeben. Dort wird der Kautschuk in der Weise Schicht durch Räucherung von der Milch gewonnen. Alle in der Milch vorhandenen Substanzen bleiben beim abgeschiedenen Kautschuk, nicht wie mechanische Verunreinigungen kommen in Wegfall. Recht deutlich ist daher auch der Eiweißgehalt im Prima Parakautschuk. Es ist nach der einseitig getroffenen Annahme der dienstigen Theorie für die eigenartig guten Qualität des Wild Paraknutschuks Eiweißgehalt von Bedeutung. Bei der Räucherung wirken nun sowohl die Säure wie die brenzlichen Produkte der schwelenden Rennhes wie die trockenende Wärme und die präservierenden Begleiter (Kreosote etc.). Wir haben also Gerinnung unter gleichzeitiger Wirkung von Gerinnungsmitteln (Sendedampf und Kreosote), Präservierungsmitteln (Kreosote und Brandharzen) und endlich die trocknende, gleichzeitig präservierende Wirkung von Rauch und Wärme. Wenn nach gleich hinzugefügt wird, daß noch eine Koagulation und dadurch die erwünschte Spannung im Ball stattfindet, so ist damit der gesamte technische Vorgang gekennzeichnet. Der wissenschaftliche Beleg für die gute Qualität ist dadurch gegeben, daß neben dem Gerinnungsmittel gleichzeitig das Präservierungsmittel mitwirkt und so die eingeleitete Zweifrontenspaltung um Weiterzerfall durch Fäulnis bei Gegenwart von Wasser etc. hindert. In einem solchen Falle schützt also am Rockhalt von Feuchtigkeit, der je im Prima Parakautschuk nicht gering ist, den Eiweißbestandteilen, sondern vielmehr wirkt er dann erfahrungsgemäß schützend auf die Kautschuksubstanz ein. (Vergl. diesbezügl. auch Fränk, Tropenpflanzer 1909, S. 453.)

Der vorhergegangene Teil ist aber nur allgemeiner Einleitung hinzugefügt und bei uns schon mitten in das Arbeitsgebiet der technischen Kautschukgewinnung hineingeführt. Die wichtigsten Probleme der Technik sind, soweit sich Unterlagen ergeben, allgemein dargestellt worden. Es soll daher, bevor die einzelnen Darstellungsarten angegangen wird, auch noch ein gewisser Theoretischer weitergegeben werden.

Daß Säuren und Salze gewisse abscheidende Wirkungen haben und warum sie sie haben, ist gezeigt, daß einige Produkte und warum nicht ohne weiteres untereinander sich ersetzen können, darüber muß noch einiges mitgeteilt werden. Aus dem Räucherverfahren ist die allgemeine Anwendung der Essigsäure hingezeigt worden. Vorher wurde gezeigt, daß sie bei dem Räucherverfahren Essigsäure allein nicht wirken konnte, vielmehr wirken zugleich die Phenolkörper, Brandharze etc. und Wärme. Essigsäure wirkt sicherlich tatsächlich beim Räucherprozeß auch als Säure mit, nebenbei, denn es entstehen bei der unvollständigen Verbrennung der fetthaltigen Urukuruöl usw. auch noch andere Säuren. Daß trotzdem Essigsäure abscheidend auf den Kautschuk wirken kann, daher weil sie eben eine Säure ist, nach dem vorher Dargestellten nicht wunderbar[1]). Ihre Wirkung allein vermag deswegen den Bedingungen der Leitsätze nicht zu entsprechen, weil sie eben gerinnend unter gleichzeitiger Einleitung von Eiweißzersetzung wirkt. Wir dabei die allgemeinen Grundlinien des Essigsäure Verfahrens verfolgt, so kommt noch hinzu, daß noch in der Milch noch Salze befinden, welche mit der Essigsäure Verbindungen eingehen, die, wenn auch nur zum kleinen Teil mechanisch mit in die Kautschukbestandteile gehen können und in derselben festgehalten werden. Auch die intensivste mechanische Wäsche vermag diese letzten Acetatteilchen nicht aus dem Kautschuk heraus zu bringen. Nun schienen sich aber solche Acetate nahezu beim Vulkanisationsvorgang in die Kautschukmischung zu zersetzen und so sekundär nachteilig auf die fertigen Kautschukwaren einzuwirken. Beobachtet wir nun Kautschukwaren aus Prima Wild Para und aus Prima Plantagenhevea, welche letzteren mit reiner Essigsäure gewonnen worden sind, miteinander, so fällt der immense Unterschied im Werte beider Waren auch dem Nichtkenner, wenn nicht gleich, so doch nach einiger Zeit, auf[1]).

[1]) Die Einführung von Essigsäure als Koagulationsmittel erfolgte 1898/99 durch John Frikin in Ceylon und wurde schnell allgemein angenommen. Noch 1910 wird u. a. von Schidrowitz geschätzt, daß 99% aller Plantagenkautschuke mit Essigsäure aus der Milch abgeschieden seien.

[1]) Vergl. dieser auch Ind. Rubb. Journ. 1910 Okt. 31, wo über Wallace, Vortrag über Plantagenkautschuk berichtet wird. W. sagt auf diesem Bericht, daß der Kautschuk aus Mal. Staten nicht so gut sei, wie er sein müßte und könnte, weil die Pflanzer Essigsäure zur Darstellung bringen, indem sie glaubten, damit den Brasilianischen

Es mag daher der Zeitpunkt gekommen sein, um an dem vorher z. T. aus der Überlieferung vorgetragenen, die theoretische Korrektur anzubringen, daß bei der Räucherung, wenn überhaupt, denn nur zum allergeringsten Teil, Essigsäure gleichzeitig die verfestigende und die Qualität erzeugende Wirkung ausübt. Damit ist ein weiteres Beweismittel dafür gegeben, daß wir nicht einfach Säure mit Säure, Salz mit Salz für diesen Zweck ersetzen können. Tatsächlich ist denn ja auch im Prime Wild Pere wirklich Essigsäure und Azetate positiv zu verlässig doch wohl einwandfrei nur in vereinzelten Fällen nachzuweisen gelungen (Beadle & Stevens). Worum auch Alaun nachweislich rechtfertig wirkt, wissen wir genau auch nicht. Wenn die bisher vertretene Theorie eben auch hierfür, wie wir glauben möchten, anwendbar ist, so gibt sie uns auch hier eine Erklärung, diese liegt darin, daß eben der Eiweiß gerinnt, daß dabei aber gleichzeitig eine Zersetzung eingeleitet wird, bezw. beim langen Transport eingeleitet werden kann. Die Eiweißsubstanzen kommen demnach nicht in der nur Vererbeitung geeigneten Uriform mit Kautschuksubstanz zum Vulkanisationsprozeß.

Wir glauben somit unsere Theorie derartig gestützt zu haben, daß das zweite Leitsatz nicht nur durch die Erfahrung der Prime Pare bewiesen sondern auch darüber hinaus seine Bedeutung allgemein dargetan worden ist.

Wir können nun getrost einen Schritt weiter gehen in den theoretischen und bewiesenen Betrachtungen, indem wir an das, was eben die anorganischen Salze vorher gesagt worden ist, anknüpfen. Wir wissen danach, daß diese letztgenannten auch ungünstig bei der Verarbeitung des Kautschuks zu Kautschukwaren verhalten können und wir müssen es daher im Verfolg der gewonnenen Kenntnis vermeiden, Salze demselben beizugeben, welche sich beim Verarbeitungsvorgang in irgend einer Weise zersetzen oder sonst nachteilig wirken können. Um hierfür Unterlagen zu erhalten, müssen wir zunächst wissen, welche Basen und Säuren in den Kautschukmilch normaler Weise vorkommen können. Es sind dies in unter Linie Kalk- Magnesiaverbindungen und Alkalisalze. Sehr vielfach finden sich auch Tonerde und Eisen. Von gebundenen Säuren sind Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und Kieselsäure fast stets nachzuweisen. Selbstverständlich sind auch organische Säuren wie vor allem Dingen Oxalsäure mehrfach unterhalb nachgewiesen.[1]) Wir müssen also unsere Koagulationsmittel so gestalten, daß sie entweder die Basen in unlöslicher Form beim Kautschuk belassen oder dieselben unverlässig in Lösung beim Serum halten. Wenn letzteres nicht oder unvollständig gelingt, so ist für eine gute Kautschukqualität der andere Weg anzuraten wert. Aus der Erfahrung weiß man uns, daß auch die kleinsten Rückhalte des Kalk und Magnesiaverbindungen im Rohkautschuk für die Verarbeitung und Dauerhaftigkeit der aus demselben hergestellten Waren bedeutungsvoll sind. Wir haben also jetzt auch die Erklärung dafür, warum kleine Mengen von Fließsäure außer durch ihre präservierende und coagulierende Wirkung günstig auf die Kautschukqualität auswirken können. Wenn trotzdem auch bei Verwendung von diesem Substanz (Porub) an einzelnen Stellen und in einzelnen Pflanzungen Lagen unbefriedigende Qualitäten erzielt werden können, so mag dies einesteils an die vielleicht nicht genügend schnelle und gleichmäßige Abscheidung der Kautschuksubstanz zurückgeführt werden, andererseits liegt es an der Eiweißsubstanz und an den anorganischen Salzen des Latex, die von den Bodenzusammensetzung abhängig sind.

Räucherprozeß nachbilden zu können. — Tschirch berichtet an einer anderen Stelle, daß für isolierte Drähte die Verwendung von mit Säure koagulierten Kautschuk unbedingt vermieden werden müsse usw.

[1]) Auch wir wissen erst kürzlich in einem eingetrockneten Kickxia Kautschuk und in einem Heven Oxalsäure nach.

Vom gleichen Gesichtspunkte aus ist in Verbindung mit all dem Vorhergesagten die Erklärung für die mehrfach beobachtete günstige Wirkung des Kohlensäureabscheidungsverfahrens für Kautschuk aus Kautschuksubstanz zu erklären. Die Kohlensäure scheidet die wichtigen anorganischen Basen als indifferente Salze mit dem Kautschuk zusammen und in demselben gleichmäßig verteilt ab, sie spaltet die Eiweißsubstanz nicht auf, bringt sie aber trotzdem unschädlich mit zur Abscheidung. Wenn die Kohlensäure chemisch wirkt, kann ihre Wirkung nur darin liegen, daß die Karbonate sich bilden. Nach dieser Auffassung ist aber mehr noch eine rein mechanische Wirkung die Ursache für die guten Wirkungen welche angegeben werden. Diese liegt darin, daß durch eine Streuung der Latex fein verteilt wird und daher wie bei einem Zentrifugalverfahren Serum und Kautschuk, letzterer wohl unschädlich der Eiweißsubstanz sich trennen. Daß Kohlensäure in dieser Art angewendet, dem Eiweiß gegenüber indifferent und so mehr mechanisch koagulierend wirkt, mag auch ohne Einzelbeweis als Tatsache angenommen werden. Die komplizierten Kohlensäurewirkungen des Gärungsvorganges mögen auch hier bedeutungsvoll sein. (Privatmitteilung von Pohl.)

Es mag den so gut es an Hand des Materials ging allgemeiner bewiesenen Angaben noch hinzugefügt werden, daß jeder mehr oder weniger langsam aus dem Latex ausgeschiedene Kautschuk in der Qualität schlechter ist, wie solcher, welcher schnell und durchgreifend am besten, nach dem vorhin dargestellten, mit allen Anteilen der Milch verfertigt wurde. Hier sind es physikalisch-chemische Theorien, welche in der Molekulgröße und Gruppierung Erklärungen zu bringen versuchen, denen inhaltsweise auch aus der praktischen Erfahrung folgen kann. Ich kehre hiermit zum Ausgangspunkt des Beweises zurück, indem ich den Prime Pare wieder als klassischen Zeugen hierherstelle. Ihm an die Seite gruppiere ich mit vollem Recht für Wert und Beweiskraft unseren Plantagenmenzbot aus Ostafrika. Noch ist es nicht gelungen durch ein Trennungsverfahren der Milch in Kautschuksserum bei diesem so wertvollen Kautschuk eine gleich gute Qualität zu gewinnen, wie auf die schember so primitive und brutale Art des Gerinnung der aus der frischen Wunde auftretenden Milch an der Wundstelle selbst mit allen Teilen des Latex zusammen.[1]) Nach all dem Vorgetragenen kann nun in Kürze auf die wirklich technischen Gewinnungsverfahren für Kautschuk eingegangen werden.

1. Das Räucherverfahren.

Die frisch gesammelte Kautschukmilch wird vom Sammler in seine Hütte gebracht, die fetthaltigen Früchte von Palmen, vor allem von Attalea excelsa (Urukuri) oder fetthaltige, harzige Hölzer (Massaranduba) werden zu einem Feuerchen angefacht. Das Feuer wird mit frischem Holz und Früchten bedeckt und über das Ganze wird ein Fumeiro, ein Tonzylinderchen oder ähnliches gestülpt. Schwelend und qualmend findet eine durchaus ungenügende Verbrennung und Zersetzung der fettigen und feuchten Produkte statt. Durch die obere Öffnung des Fumeiro zieht der zusammengehaltene Rauch ab, der außerordentlich beißend und unangenehm ist. Der Sammler (Seringueiro) bringt nun in diesen Rauch, der nur mäßig warm ist, denn man kann bequem die Hand hineinhalten ohne sie zu verbrennen, entweder das Ruder oder einen auf Gabeln eingelegten Stab. Zunächst wird durch Übergießen des Ruders oder Stabes mit Kautschukmilch eine erste Abscheidung auf der Unterlage

[1]) Nach Drucklegung kann ich erwähnungsweise über Versuche berichten, die inzwischen abgeschlossen sind. Dieses ergaben, daß es noch möglich ist, aus Manihotmilch hervorragende Kautschuke zu gewinnen. Nach Abschluß der größeren Versuche werde ich über das zum Patent angemeldete Verfahren berichten.

Digitized by Google

bewirkt, und dass wird diese Stelle immer von neuem mit einer kleinen, aber zur Bedeckung genügenden Milchmenge begossen. Aus jeder Uebergießung bildet sich durch die Wirkung des Rauches eine dünne Haut. Dieselbe setzt unter Spannung auf der darunter liegenden. Niemals wird und darf der mit Rauch benetzte Teil in das Milchvorratsgefäß getaucht werden, weil sonst ein Teil derselben gerinnt und bei der Gerinnung Milch mit ausschließt. Dann zersetzt sich dann und wird Ursache für geringere Qualität; außerdem wird anderer seits der auf solche Weise eingeengend verfertigte Kautschuk schon an sich geringwertiger zur Verarbeitung und demnach auch im Markt. Solche Aemchendesgen heißen Serumby. In nach der Geschicklichkeit des Sammlers und in nach der Verkaufsmöglichkeit werden mehr oder weniger große Stücke gemacht. Unter ein gewisses Maß hieraus geht dies deswegen nicht, weil die Stücke vielfach als Träger oder Meßtischlesten zum Fleß befördert werden müssen. Im eigentlichen Amazonasgebiet wird nicht der große, über die Stangen gemachte Block hergestellt, in Columbien und auch in Para arbeitet der Seringuero immer mit dem kleinen Rudim, der Kelle, die er freihändig bewegt.

Ueber die Grundlegen und den Chemismus für die Räucherung ist alles vorhergesagt. Einer soll noch gesagt werden und das ist folgendes: der Vorgang, welcher bei dieser beschriebenen Räucherung stattfindet, kann nur wirken, wenn die Arbeitsausführung in allen Phasen dem Verfahren folgt. Eine Räucherung mit bereits vom Serum getrennten und verfertigten Kautschuk, kann natürlich die gleichartige Wirkung nicht haben; sie wirkt nur oberflächlich, aber dann doch derartig, daß wenigstens die äußere Schicht gegen Fäulnis des Eiweißes geschützt ist. Im Innern kann auch dieses äußerlich geschmückte Stück feucht und verdorben sein. Immerhin kann besonders bei dünnen Fellen, die nachträgliche Räucherung nützen, noch neben dem angeführten Grunde deswegen, weil man richtig geführt, etwas trocknend und konservierend wirkt. Der Grund für die Einführung des Oberflächenräucherverfahrens war wohl zuerst der, äußerlich dem Wildpare ähnliche Qualitäten zu erzeugen. Der Erfolg ist manchmal noch heute ein etwas günstigerer Preis.

Außer den angeführten Räucherungsverfahren sind solche versucht worden, welche unter Benutzung des gleichen Prinzipes wie am Amazonas die Räucherung produktiver und unabhängiger von der Schulung der Arbeiters zu machen ermöglichen sollten. Nebenbei hat wohl auch eine gewisse Menschlichkeit dem Seringuero gegenüber mitgewirkt, welcher bei dem bisher üblichen Verfahren außerordentlich stark gelitten hat. Der erste Schritt nach der Richtung hin war der Räucherapparat von Kirkhove[1]). Ein weiteres Prinzip, welches sich leider bisher nicht durchführte, war das dem Räuchern und Aufwickeln über einer Holzwalze von relativ großem Durchmesser in einer Art Räucherkammer. Der Rauch bestrich die Walze beständig die aufgetragenen Gummiwicht, die Walze wurde kontinuierlich langsam mit der Hand gedreht und die Milch floß durch eine Oeffnung über ein Verteilerbrettchen regulierbar in einer solchen Menge zu, daß ihre Räucherung und Verfestigung bei einer Drehung vollendet war. Dies wohl kaum irgendwo eingeführte Verfahren ist das Grundprinzip für alle späteren großtechnischen Räucherverfahren geworden.

Im ersten Teil dieser Zusammenstellung gibt Kausch über die Räucherverfahren alles das an, was durch die Patentliteratur bekannt geworden ist.

Die beschriebenen Räucherverfahren von Bridge (Du Cretz)[1]) und Shaw (Kaprat Cook), welche sich schnell auch verschiedentlich schon in der Praxis bewährten, sind von dem eigentlichen Grundprinzip der Räucherung dadurch grundlegend unterschieden, daß sie nicht das ganze Latex mit allen Bestandteilen eintrocknen, sondern in alle Serum und alle Koagulate trennen. Das Koagulat (die ungeschiedene Kautschukmasse) ist von den Rohbestandteilen zwar bei richtiger Arbeit gleichmäßig durchdrungen, aber es sind eben die Produkte in anderer Verteilung zur Abscheidung gekommen. Demnach wird es verständlich sein, wenn wir diesen genannten technischen Räucherungsverfahren eigentlich mehr zu denen reinen müssen, welche durch Einwirkung von Chemikalien eine Trennung der Kautschukmasse vom Serum und dessen Bestandteilen bewirken[2]). Räucherverfahren im eigentlichen Sinne sind die von Derry, Cardoso Dunn und Wickham. Gänzlich als Räuchersystem versehlt ist das Verfahren der Empire Crum Separator Co. Die Verfahren von Da Costa und Shaw (Cook) aber bedeuten demgegenüber große Fortschritte für die Technik.

[1]) Vgl. Gummi-Ztg. XXII. 937. Dort ist auch der Apparat von Brown & Dunham und der von Dickson beschrieben.

[2]) Das Verfahren Da Costa ist inzwischen technisch vervollkommnet und durchgebildet.

[1]) Beim Da Costa (Bilegn) Heves-Kautschuk ist Protein in normaler Menge ungefähr mit nur Abscheidung gekommen. Über die Salze liegen positive Untersuchungen noch nicht vor.

(Schluß folgt.)

Schellackersatzmittel.

Von E. J. Fischer.

Zu den Naturprodukten, welche wegen ihrer vielseitigen, technisch wertvollen Eigenschaften wohl niemals durch völlig gleichwertige Kunststoffe ersetzt werden können, gehört der Schellack. Seit vielen Jahrzehnten dient er als wichtiger Rohstoff, insbesondere zur Erzeugung von Lacken, Polituren, Kitten, elektrotechnischen Isoliermaterialien, und hat sich hierbei vermöge seiner großen Dauerhaftigkeit, Härte, leichten Polierfähigkeit usw. als ein vorzügliches Material erwiesen. Während sich zwar die Preise desselben viele Jahre hindurch in annähernd gleicher Grenzen hielten, trat in den letzten Jahren eine ganz außergewöhnliche Preissteigerung ein. Diese hatte zur Folge, daß alsbald zahlreiche Ersatzstoffe unter den verschiedensten Namen auf dem Markte erschienen und zur Ergänzung angepriesen wurden. So viel auch bisher in der Praxis mit jenen Ersatzmitteln versucht wurde, so wenig befriedigend waren die Erfolge damit. Es läßt sich daher wohl mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß kein einziges von den bis jetzt erfundenen und in den Handel gebrachten Surrogaten für Schellack diesen an Brauchbarkeit für alle seine Zwecke gleichkommt und zugleich billiger ist. Für einzelne Zwecke, wie z. B. in Lederlacken und Appreturen, mögen jedoch manche Schellackersatzmittel vermöge ihrer besonderen Eigenschaften recht geeignet sein, auch wohl in diesen den Naturschellack sogar übertreffen.

Die in dem Handel gelegenen käuflichen Schellacksatzmittel bilden meist mehr oder weniger dunkel gefärbte, zum Teil durchsichtige Stücke, etwa vom Aussehen geschmolzener Kopale. Sie sind hinsichtlich ihrer Härte sehr verschieden, meist spröde und leicht zerreiblich, oder aber weich und sehr zähe. In bezug auf ihre

Löslichkeit gleichen sie im allgemeinen dem echten Schellack, doch sind ihre Lösungen in Alkohol oft stark getrübt unter Abscheidung von nichtlöslichen Stoffen. Die mit den Auflösungen von Schellackersatzmitteln erhaltenen Anstriche sind bei weitem nicht von der Härte des natürlichen Schellacks, außerdem oft mit einer langen dauernden Klebrigkeit behaftet. Noch weniger befriedigen die meisten Schellackersatzstoffe bei ihrer Verwendung zu Polituren. Gerade hierbei gibt sich die Brauchbarkeit eines Schellackersatzmittels am sichersten zu erkennen. Während die durch echten Schellack erzeugten Politurschichten völlig fehlerfrei, insbesondere ohne Trübungen und Schleier, spiegelblank, hart und unempfindlich gegen Wasser sind, besitzen die von Ersatzmitteln erzeugten Polituren nicht selten recht erhebliche Mängel. Fast alle Schellackersatzstoffe geben geringere Polituren, die sich oft mit dem Polierballen nicht beziehen lassen, weil sie kleben. Einige bessere Sorten erfordern eine andere Arbeitsmethode als bei Naturschellack-Politur; daher erklären sich manche Mißerfolge, die weniger klebende Schellackersatz-Polituren gezeitigt haben. Es muß für jedes Ersatzmaterial die geeignete Verwendungsweise erst durch die Praxis ausprobiert werden. Von Wichtigkeit ist es hierbei zu erfahren, wie groß die Konzentration der Polituflösungen im günstigsten Falle genommen werden muß. Zu hohe Konzentrationen sind meist von Nachteil, ebenso auch zu große Ölmengen, da durch letztere die Weichheit der Polituschichten noch mehr erhöht wird. Einige zwar zu Politurzwecken besser geeignete Ersatzmittel besitzen einen deutlichen Phenolgeruch, den die mit solchem Material polierten Flächen noch nach einigen Wochen beibehalten.

Die zum Ersatz des Naturschellacks vorgeschlagenen Materialien sind teils andere schellackähnliche Naturharze, mit oder ohne Zusatz von echtem Schellack, teils künstlich gewonnene Produkte. Letztere bestehen in der Mehrzahl aus Kolophonium oder Kopalen, die durch chemische Behandlung umwandlungsfähig erfahren haben. Andere Surrogate enthalten keine natürlichen Harze oder deren Umwandlungsprodukte, sondern sind auf chemischem Wege aus anderen Stoffen hergestellte Massen von schellackähnlichen Eigenschaften. Endlich kommen auch noch einige aus verschiedenen Produkten der trockenen Destillation von Holz, Harz, Teer, Erdöl usw. durch Kondensation mit anderen Stoffen erzeugte Schellackersatzmittel in Betracht. Nach diesen Gesichtspunkten können die Surrogate des Schellacks in folgende 5 Gruppen zusammengefaßt werden: 1. Natürliche, schellackähnliche Harze, 2. schellackhaltige Schellackersatzmittel, 3. Ersatzmittel aus natürlichen Harzen oder harzhaltigen industriellen Abfallprodukten, 4. Ersatzmittel aus Phenolen oder Phenolderivaten, 5. Ersatzmittel aus den Destillationsprodukten des Harzes, Holzes, Erdöles usw. Nachstehend sollen die einzelnen Gruppen der Reihe nach etwas näher betrachtet werden. In die erste Gruppe gehören einige zum Teil wenigst bekannte Naturharze, die mit Unrecht als Schellackersatzstoffe vorgeschlagen wurden, da sie ihre Unbrauchbarkeit hierfür erst an deutlich zeigen, indem ihre alkoholischen Lösungen nach dem Aufstreichen ein lange nachklebendes, später spröde werdendes und von der Unterlage leicht abbröckelndes Harz zurücklassen. Die bemerkenswerteren, hierher gehörigen Naturharze sind die Akaroidharze (Xanthorrhoeaharze, Erdschellack, Gras-tree-gum). Von ihnen kommen 2 von australischen Bäumen der Gattung Xanthorrhoea stammende Sorten, ein rotes und ein gelbes Harz, in den Handel. Ersteres wird meist von X. australis, letzteres von X. hastilis geliefert. Beide Harze überziehen die betreffenden Baumstämme oft in Schichten bis zu 4 cm Dicke. Das rote Harz erscheint im Handel meist in kleinen dunkelrotbraunen, körnigen Stücken, die mit rotem Staub untergemischt, Aesteilen und Sand oft reichlich verunreinigt sind. Es besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch nach Benzoeharz, der beim Pulverisieren oder auch beim Lösen in Spiritus deutlicher hervortritt. Die alkoholische Lösung ist tiefrot gefärbt und namentlich in Verbindung mit Weichharzen für manche Zwecke, z. B. zu Metallbeizen, gut geeignet. Auch zum Polieren hat sich die Lösung des Akaroidharzes als brauchbar erwiesen, doch ist bleibt die rote, durch alleinige chemische Mittel nicht zerstörbare Färbung größtenteils hinderlich. Das gelbe Harz bildet rundliche Stücke von bronzegelber Farbe und benzoeartigem Geruch. Beide Akaroidharze enthalten nach Tschirch und Hildebrandt die Hauptsache Resinotannole, das rote 85,0% Erythroresinotannol und das gelbe 80,0% Xanthoresinotannol, die vorwiegend aus Paracumarsäureester bestehen. Gemahlenes Akaroidharz wird vielfach auch mit anderen Harzen gemischt, in Schellackersatzmitteln angetroffen. Nur ein gemahlenes Akaroidharz bestehend ist das unter dem Namen Schellack-Gum in den Handel gelangende Schellackersatzmittel.

Einem älteren Vorschlag von Dr. C. Heinzel (D. R.-P. 171191) zufolge kann aus Birkenrinde ein alkoholhaltiges Harz, das Jechtenharz, gewonnen werden, das vielleicht auch schellackähnliche Eigenschaften besitzt. Seine Gewinnung geschieht, indem die zerkleinerte Birkenrinde mit 80% Alkohol extrahiert, der Alkohol hierauf abdestilliert und das zurückbleibende trockene Harz, nach dem Pulverisieren, mit 3 Teilen trockenem Kalkhydrat innig vermischt, von neuem destilliert wird. Als Destillat gehört ein bernsteingelbes Öl von starkem Jechtengeruch über, das bald verharzt.

Erwähnt sei ferner noch, daß nach F. Ephraim (D. R.-P. 216792) die in Nordamerika und an den Ufern des Rio grande wachsende Fouquiera splendens zur Gewinnung eines schellackartigen Gummis geeignet sein soll. Die Pflanzen werden zunächst durch Einwirkung trockener Hitze, z. B. der Sonnenhitze, von aller Feuchtigkeit befreit, wobei auch das in der obersten Rinden hier befindliche Ocotillowachs zersetzt wird. Die Einwirkung der Hitze muß so lange andauern, bis die Pflanze nicht mehr an Gewicht verliert. Darauf werden die Pflanzen verkleinert und mit einem Lösungsmittel z. B. warmem Alkohol, einer Lösung von Aetzsoda in Alkohol, einem Gemisch von Alkohol mit Ammoniak oder von Azetylentetrachlorid mit Ammoniak, extrahiert. Hierdurch wird ein schellackartiges Harz (Ocotillaharz) in Lösung gebracht, das nach dem Filtrieren der Lösung und Eindampfen als kristallinische Masse von den Eigenschaften des Schellacks zurückbleibt. Es kann zur Herstellung von Lacken und Firnissen von Siegellack Verwendung finden.

Mischungen von natürlichem Schellack mit anderen Harzen usw. (Gruppe 2) sind besonders in Amerika als „Schellackersatzmittel" verbreitet. Einzelne Sorten erhalten auch kleine Zusätze von Wachs oder Kauriharz, um gleich dem echten Schellack Trübung beim Auflösen in Alkohol, ferner Zusätze von braunen oder gelben Teerfarbstoffen, um die Färbung des Naturschellacks zu imitieren. Auch der angenehme Geruch, der geschmolzenem echtem Schellack eigen ist, wird durch Hinzufügen einer kleinen Menge Styraxessenz in der geschmolzenen Mischung nachgeahmt. Eine Vorschrift zur Herstellung eines derartigen amerikanischen Schellackersatzprodukts ist folgende: 80 Gewichtsteile Kolophonium werden zuerst in einem Kessel geschmolzen und hierauf 18 Teile Kaliumschellack nach und nach zusetzt, auch 2 Teile Elemharz unter gutem Umrühren zugesetzt. Das Gemisch wird noch warm auf Bleche gegossen und in Tafelform verarbeitet. Ein so zusammengesetztes ähnliches Surrogat wird zweifellos die Vorzüge des na-

Digitized by Google

türlichen Schellacks nicht mehr erkennen lassen, besonders wegen des hohen Kolophoniumgehaltes in Lösung stark nachhinken und nur von geringem Wert sind.

In die 3. Gruppe sind die eigentlichen Schellackersatzmittel besonders zahlreich vertreten. Eine Reihe von Patenten befaßt sich mit der Umwandlung von Naturharzen durch verschiedenartige Behandlungsweise derselben mit Chemikalien in schellackähnliche Produkte. Die wichtigsten dieser Verfahren sollen nun ihrem Inhalt nach mitgeteilt werden. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Schellackersatz wird in den meisten Fällen das Kolophonium, das billigste Harz des Handels gewählt, es finden jedoch auch billige Kopale, Sandarak und einige andere Harzarten hinzu Verwendung. Nach dem Verfahren von C. Ludwig in Schönberg (Meckl.), D. R. P. 178794, wird durch Verseifen des Harzes in bekannter Weise zunächst eine Harzseife hergestellt, diese mit einer Oelsäure gemischt, und eine der Mischung durch Säuren gemeinsam Harz und Oelsäure wieder ausgefällt. Das ausgeschiedene Produkt ist von homogener Beschaffenheit und als Polturmittel geeignet, da es neben dem Harzkörper die zum Polieren erforderliche geringe Menge Oelsäure in innigster Mischung enthält. Eine solche läßt sich auf mechanischem Wege kaum erreichen, höchstens durch den Schmelzprozeß. Hierbei würde aber die Färbung des zur Verwendung gelangenden billigeren Rohharzes stark beeinflußt werden, so daß das Endprodukt des Verfahrens als Polturmittel nicht mehr in Frage käme. Die praktische Ausführung von Ludwig möge durch folgendes Beispiel, welches die Patentschrift angibt, erläutert werden: 56 kg Manilakopal, Sandarak oder für farbige Polituren Akaroidharz, werden in einer kochenden Lösung von 9 kg gereinigtem Aetzkali und 140 kg Wasser nach und nach eingetragen, bis alles gelöst ist. Zu dieser Mischung wird etwa 5% vom Gewichte des Harzes Holzöl oder Leinölsäure zugesetzt. Nachdem die Lösung erkaltet und durch Filtrieren gereinigt ist, wird sie mit etwas Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der hierdurch gewonnene Niederschlag wird durch Wasser gründlich von anhängender Schwefelsäure befreit und getrocknet. Das so gewonnene Produkt, Achatschellack genannt, bildet meist Stücke von bräunlicher Farbe, besitzt einen an Manilakopal erinnernden Geruch, klebt schwach in der Handwärme und schmilzt beim Erhitzen zu durchsichtiger gelbbrauner Masse. Von Alkohol wird das Produkt leicht gelöst, besonders liefert die Marke F völlig klare Lösungen, die frei von Schellackwachs sind und an Stelle des Naturschellacks zu Polituren geeignet sind, insbesondere, da sich mit ihnen schnell eine schöne Hochglanzpolitur erzielen läßt und ein Verschmieren oder späteres Anschlagen der Polturflächen ausgeschlossen ist. Ein Vorzug dieses Achatschellackpolitur F, die übrigens hier von Kolophonium und Akaroidharz sein soll, vor der Politur aus echtem Schellack ist der, daß jene als dünnere Lösung, die rasch in das Holz eindringt und trocknet, sowie hierbei billigeres Mineralöl (Vaseline) an Stelle des Leinöles zur Verwendung gelangt. Andere Sorten des Achatschellackes dienen zur Herstellung von Lederappreturen, von Siegellack, zur Appretur für Hutfilze, Kaffeeglasuren usw.

Harze oder Harzgemenge können weiterhin nach dem Verfahren von H. Engelbrecht und H. Beyersdorf in Schöneberg gemäß D. R. P. 207 549 in polturfähige Harze übergeführt werden. Dies geschieht durch Behandlung der Harze mit geringen Mengen von reaktionsfähigen Aldehyden, z. B. Formaldehyd, Paraformaldehyd, Trioxymethylen usw. in der Hitze mit oder ohne Anwendung von Druck und ohne Mitbenetzung von Kondensationsmitteln. Die Patentschrift führt folgendes Beispiel an: 6 kg Kolophonium, 3 kg Sandarak, 1 kg Elemi werden zusammengeschmolzen und in die geschmolzene Masse 50 g Paraformaldehyd eingeführt. Es entsteht nun stürmische Reaktion, wobei die Masse hoch aufschäumt. Nach weiterem Erhitzen erhält man eine klare Schmelze, die sich in allen in der Praxis üblichen Lösungsmitteln auch in wässrigen Alkalien löst und den Naturschellack in allen seinen Verwendungsgebieten mit Erfolg ersetzen kann.

Nach Dr. L. Berend, Aachen, lassen sich nach D. R. P. 225512 durch Kondensieren von Harzsäuren oder hochmolekularen Fettsäuren mit den Salzen aromatischer Amine und Formaldehyd schellackähnliche Produkte gewinnen. Die Harzsäuren können entweder als solche mit den aromatischen Aminen verbunden werden oder auch vorwiegend aus Harzsäuren bestehende Harze unmittelbar mit dem Amin in Verbindung treten. Die entstandenen Vereinigungsprodukte werden dann durch Erwärmen mit Formaldehyd oder polymerem Formaldehyd in die Kondensationsprodukte übergeführt. Außer Harzsäuren können auch höhere Fettsäuren, sowohl flüssige wie feste, z. B. Ricinusölsäure, Leinölsäure, Palmitinsäure und ähnliche Verbindungen verwendet werden. Die so erhaltenen Anhydroformaldehyd-Verbindungen besitzen wertvolle technische Eigenschaften, sind in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Azeton und Chloroform löslich. Aus Kolophonium kann ein derartiges Produkt nach folgender Vorschrift erhalten werden: 100 g Kolophonium werden in 50 g Anilin im Dampfbade bei etwa 100° C gelöst, dann allmählich 50 g Formaldehydlösung von 40%, hinzugesetzt und ungefähr 3 Stunden lang erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit ist die anfangs sich heftig vollziehende Reaktion vorüber, und man wird ein harzartiges Produkt, durchsichtiges Kondensationsprodukt erhalten, das von noch anhaftendem Anilin und Formaldehyd durch Auskochen mit Wasser befreit wird. Das weder in Alkalien noch in verdünnten Säuren lösliche Endprodukt besitzt einen zwischen 120 und 122° C liegenden Schmelzpunkt. Nach einer anderen Vorschrift kann nach demselben Verfahren aus 80 g Oelsäure, in 60 g Anilin gelöst und mit 20% Paraformaldehyd vorsichtig mit dem Wasserbade erwärmt, bis jede Reaktion beendigt ist, eine bei 50° schmelzende amorphe, gelblichweiße Harzmasse erzeugt werden, die durch Auskochen mit Wasser von der vorhandenen Masse von überschüssigem Anilin getrennt wird.

Mehrere Verfahren beschäftigen sich mit der Gewinnung von Schellackersatzmitteln aus Kopalen. Hierzu kommen meist billige Sorten, wie z. B. Manila-, Acaroidkopal usw., zur Verwendung. Die Umwandlung solcher Kopale in als Ersatz für Schellack zu Polituren geeignete Produkte kann nach dem D. R. P. 112856 von Dr. J. Beete in Herborg in der Weise erfolgen, daß die Kopale sehr fein gepulvert und der gleichzeitigen Einwirkung des Luft einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, beispielsweise, indem das Kopalpulver in einem geheizten Raum angebreitet und von Zeit zu Zeit umgeschaufelt wird. Die Umwandlung vollzieht sich in 3—4 Wochen; es tritt unter Vorsichtigung des ätherischen Oeles ein Lösliches. Werden dann Kopale in Alkohol ein. Die Vorzüge der aus einem derartig präparierten Kopal gewonnenen Politur gegenüber der Schellackpolitur liegen in ihrer Billigkeit, helleren Farbe und größeren Dauerhaftigkeit des damit erzielten Glanzes.

Dr. G. Elbinger und Dr. E. Klein in Berlin bewirken nach D. R. P. 187844 die Umwandlung alkoholunlöslicher, fettlöslicher Harze in für Polituren, Lacke usw. geeignete Schellackersatzmittel durch Chlorierungsverfahren. Hierbei wird gleichzeitig die Erhaltung bezw. Erzielung einer helleren Farbe herbeigeführt. Die Chlorierung der Harze kann auf verschiedene Weise erfolgen, doch hat sich gezeigt, daß Chlorierungsarten, bei

Google

dennoch freie Salzsäure auftritt, die nicht durch gleichzeitig vorhandenes Alkali abgestumpft wird, mangelhaft sind, weil hierbei etwa Harze abgespaltenen werden, die der Reaktion wahrscheinlich verloren gehen. Das nachstehende Verfahren führt dagegen zu einem günstigen Ergebnis, indem chlorhaltige Harzprodukte von den geforderten Eigenschaften resultieren. Die Harze werden in einer Lösung von kohlensauren oder Aetzalkalien aufgelöst, alsdann wird zu der erhaltenen Harzseifenlösung eine gesättigte Lösung von unterchlorigsaurem Natrium so lange zugesetzt, bis die sich anfangs bildende Niederschlag beim Umrühren nicht mehr verschwindet. Es kann nach derart gearbeitet werden, daß stark verdünnter Harzseifenlösung überschüssiges Alkali zugegeben, sodann die zur beginnenden Ausscheidung Chlor eingeleitet wird. Nach einem Beispiel der Patentschrift wird folgendermaßen verfahren: 100 g Kopal werden in einer kochenden Lösung von 20 g Aetznatron und 500 g Wasser unter Umrühren gelöst. Die Lösung wird nach dem Abkühlen klarfiltriert und mit einer gesättigten Lösung von unterchlorigsaurem Natrium so lange versetzt, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr in Lösung geht. Aus dieser Lösung wird dann durch Hinzufügen einer verdünnten Mineralsäure das gebildete Produkt ausgefällt, das auszuwaschen und zu trocknen ist. Das so gewonnene Harzprodukt erscheint als eine Masse von kristallinischem Gefüge von höherem Schmelzpunkt als das Rohharz, dessen Härte und Glanz es besitzt. Es ist für vielerlei technische Zwecke geeignet, als Polier-, Lackier-, Isoliermittel usw. Durch schwaches Oxydieren z. B. mit verdünnter angesäuerter Kaliumpermanganatlösung vor, während oder nach den Ausfällung, entstehen alkohollösliche, als Schellackersatzstoffe geeignete Produkte.

Mastikopal, Sandarak und andere alkohollöslichen Harze und an Stelle von Schellack ohne weiteres zu Polierzwecken nicht verwendbar, da sie auch schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Polierfell verbinden und mit ihm schmierige, klebrige Massen, daher keine einwandfreien Polituren geben. Die genannten Harze lassen sich aber nach dem Verfahren von Dr. W. Bringer in Berlin, D. R. P. 418844, für Polierzwecke verwertbar machen, indem sie im gepulverten Zustande mit 1—5% leichtem Oel innig gemischt, langsam bis zur dickflüssigen Beschaffenheit erhitzt und nach fortwährendem Rühren ½—1 Stunde in diesem Zustande erhalten werden.

Nach dem Verfahren von Dr. J. J. Bischoff in Berlin, D. R. P. 205447, läßt sich ein Schellackersatz mittelst von dem alkohollöslichen Anteil der Kopale unter Hinzufügung von Glycerin in folgender Weise gewinnen: Die Kopalharze werden zerkleinert, in einer rotierenden Trommel mit 1000 l Spiritus von 95% übergossen, worauf die Trommel, event. unter Anwärmung so lange rotieren gelassen wird, bis eine Probe des Rückstandes der Trommel beim Umschütteln im Reagenzglas mit Alkohol an diesen keine Bestandteile mehr abgibt. Der Trommelinhalt wird alsdann in eine Zentrifuge oder Presse abgelassen und von der Flüssigkeit unter Nachspülen mit etwas Alkohol getrennt. Die Flüssigkeit fließt direkt in einen zweckmäßig verbleiten Behälter, in dem sie mit 1—3% Olein versetzt und gehörig durchgemischt wird. Von hier aus wird die Flüssigkeit in eine Destillierblase geleitet, die ebenfalls innen verbleit und mit Rührwerk versehen ist. Unter Zuhilfenahme des Vakuums wird der Retorteninhalt destilliert und der noch warme, weiche Rückstand von der Retorte abgelassen, er kann nach dem Erkalten gepulvert oder auch wie echter Schellack in Blätterform gebracht werden. Das Erzeugnis besitzt den eigentümlichen Glanz des Schellacks und kann ebenso wie dieser zur Herstellung von Polituren Verwendung finden. Statt Olein können bei der Erzeugung dieses Ersatzmaterials nach dem Zusatzpatent 277217 auch Palmitin, Steearinsäure, Ricinusöl, Zeresin und andere alkohollösliche Oele, Wachse und Mineralöle als Zusatzmittel zu dem alkoholischen Kopalharzerzeuge Anwendung finden. (Schluß folgt.)

Referate.

Maurice De Keghel: Die Fabrikation des Wachstuchs. (Revue De Chimie Industrielle XXIII, S. 353—357 [1911].)

Unter der Bezeichnung Wachstuch versteht man zwei verschiedene Erzeugnisse, die voneinander grundverschieden sind, und zwar das Wachstuch im eigentlichen Sinne und die wasserdichten Stoffe. Nur von dem ersteren soll hier die Rede sein, welches als Ersatz für Linoleum in der Möbelindustrie weitgehende Verwendung findet, als Wandbekleidung die Stelle von Leder und Tapeten einnimmt und als Belagstoff für Tische usw. benützt ist. Es wird mit schönen farbigen Mustern versehen, die man mit durchsichtigen, widerstandsfähigen Lacken überzieht. Für die Herstellung des Wachstuchs dienen Gewebe aus Baumwolle, Hanf oder Jute, die als Träger für Oe und nach aufgebrachten Oel- und Kreideschichten benutzt werden. Die Jute hat man am geeignetsten für die Herstellung von Teppichen gefunden, zu welchem Zwecke sie in 500 m langen Bahnen bei einer Breite von 0,90—2,10 m geliefert wird, mitunter wählt man aber eine Breite von 1,80 m. Das Wachstuch bringt man gewöhnlich durch Zusammennähen mehrerer Gewebestücke auf eine Gesamtlänge von 3000 m.

Apparatur zur Herstellung des Gewebes. Um dem Gewebe eine gewisse Steifheit zu geben und ein Mauschen zu schließen, damit die späteren Oelschichten besser haften können, wendet man die Appretur an, welche wie auch alle späteren Schichten auf der nachfolgend beschriebenen Streichmaschine aufgetragen wird. Diese ist mit Holz- und Eisenwalzen versehen, von denen die ge. die 40 cm Durchmesser haben, in ihrer Längsrichtung mit Hohlnuten versehen sind, durch die das Gewebe durchläuft, um von den Walzen die ein regelmäßiges Auftragen der Schichten verhindern würden, befreit zu machen. Weiter Walzen dienen zum Spannen und zum Beseitigen von Falten aus dem Gewebe vor Anwendung. Darauf folgt die Auftragsvorrichtung, die aus zwei nebeneinander gelagerten Eisenwalzen besteht, über die ein endloses, durch Vermittlung der einen Walze zu spannendes Gummituchband läuft. Quer zur Laufrichtung des Gummituches, welches einen ganz glatten und ebenen Tisch bildet, befindet sich ein Stahlmesser, das in der Richtung, in der das Gewebe unter dem durchgezogen wird, unter einem gewissen Winkel geneigt ist und das vom mit einem Kasten, in dem eine Verteilerwalze befestigt ist, versehen ist. Das Gewebe geht also unter der Verteilerwalze durch, die die Appretur aufträgt, gelangt sodann unter das Messer, welches eine einseitigen Ueberschuß der aufgetragenen Masse abstreicht, so daß diese über die ganze Breite eine gleichmäßige Höhe aufweist, und wandert zum Schaf in die Trockenkammer. Die Appretur hat folgende Zusammensetzung:

80	kg	englisches Oel,
60	„	rohes Leinöl,
100	„	starke Leinölfirnis,
60	„	Buchenteerlösung,
15	„	gemahlener Kork,
40	„	Harzöl.

Die angegebene Menge reicht zum Bestreichen eines Stückes von 3000 m Länge und 1,80 m Breite aus. Die angeführten Materialien werden in einem Mischapparat kräftig durcheinandergerührt, bis man eine ganz homogene Emulsion erhalten hat.

Englisches Oel: Man erhitzt 100 kg rohes Leinöl in der Weise auf 150°, daß die Temperatur in je 10 Minuten um 2° steigt. Dann fügt man unter fortwährendem Umrühren 10 kg Mennige, 10 kg Schwefelblüte und 10 kg Bleiglätte hinzu, geht langsam mit der Temperatur auf 260° erhält sie 2—3 Stunden auf dieser Höhe, setzt 2 kg fein gemahlenen Kaurikopal zu, erhitzt noch 3 Stunden weiter und läßt dann abkühlen.

Dunkle Leinölfirnis: In 200 l Wasser läßt man während 12 Stunden 10 kg guten Leim quellen und bringt ihn dann durch mäßige Erwärmung in Lösung.

Irishmoosdecoctum: 5 kg Irishmoos weicht man während zehn Stunden in 300 l Wasser ein, gibt dann 6 kg calcinierte Soda hinzu und kocht 6 Stunden.

Gemahlener Kork: Korkabfälle werden in bekannter Weise zu einem feinen unfühlbaren Pulver vermahlen.

Digitized by Google

Harzöl. Dieses ist nicht das gewöhnliche durch Destillation der Kolophoniumgewonnene Harzöl, sondern eine Mischung aus Harz und Leinöl. 1000 kg Kolophonium werden geschmolzen und mit 25 kg Marmorkalk, der äußerst fein gepulvert sein muß, versetzt und unter Umrühren so lange erwärmt, bis in der Schmelze keine Kalkteilchen mehr zu bemerken sind; man gießt 1000 kg dieses rohen Leinöls dazu, erhitzt die Masse auf 200° und fügt 25 kg harzsaures Mangan ein.

Auftragsmischungen für die Spiegelsilber. Wenn das appretierte Gewebe 10—12 Stunden in der Trockenkammer verweilt hat, macht es nun zweckmäßig seinen Weg durch die Aufstreichmaschine, um die erste Schicht für die Spiegelsilber zu empfangen. Die Auftragsmasse wird aus folgenden Materialien zu einer gleichmäßigen Paste innigst zusammengerührt:

25 kg Harzöl,
45 „ rohes Leinöl,
24 „ engl. sicc. Öl,
35 „ Spezialsikkativ,
261 „ gestaubte Kreide,
225 „ Kaolin.

Das Tuch wandert nun aufs Neue für 12 Stunden in die Trockenkammer zurück, um nach Ablauf dieser Zeit wiederum die Aufstreichmaschine zu passieren und dabei eine zweite, die sogenannte Endschicht zu erhalten, für die die Auftragsmasse folgendermaßen zusammengesetzt ist:

30 kg Harzöl,
30 „ Glättedrink,
25 „ rohes Leinöl,
30 „ engl. sicc. Öl,
10 „ gewöhnliche Naphtha (white spirit ordinaire),
20 „ Spezialsikkativ,
225 „ gestaubte Kreide,
225 „ Kaolin.

Nach dem Auftragen dieser Endschicht wird das Tuch für einen Zeitraum von 36 Stunden in die Trockenkammer zurückgebracht und ist nun bereit, zum Schutze der Rückseite einen Ueberzug mit nachstehendem Gemenge aufzunehmen:

160 kg Harzöl,
60 „ rohes Leinöl,
45 „ Spezialsikkativ,
15 „ Glättedrink,
10 „ Trockenmischung,
330 „ gestaubte Kreide,
50 „ antik oder grünen Ocker.

Nach einer Trockenzeit von 24 Stunden kann man die Grundschicht und die verschiedenen Muster anbringen.

Glättedrink. Es werden 1000 kg rohes Leinöl auf 150° erwärmt, dann 20 dg Schuppenglätte, 20 kg Mennige und 14 kg Bleizucker hinzugegeben, worauf man mit der Temperatur auf 190° geht und 15 kg harzsaures Mangan geschmolzen hineinschüttet.

Spezialsikkativ. Man schmilzt 50 kg Kolophonium, löst darin 2,5 kg Marmorkalk auf, mischt 5 kg heißes chinesisches Holzöl hinzu, rührt 5 kg Glätte und 5 kg gutes Mangansuperoxyd ein und erhitzt, bis die Masse dünn und durchsichtig ist. Wenn dann die Temperatur auf 60—[illegible]° C. gestiegen ist, verdünnt man das Sikkativ mit 100 kg leichter Naphtha (white spirit light), wobei sorgfältig darauf geachtet werden muß, daß keine offene Flamme in der Nähe ist. Nach etwa dreistündiger Rodezeit ist das Sikkativ gebrauchsfertig.

Trocknung der Wachstuche. Die Auftragsmaschine hat ihren Platz oben über dem Trockenhause, da man das Wachstuch ohne Schwierigkeit Stück von 300 m Länge in Form von 1,4—[illegible] breiten Falten über Stangen aus Holz dort aufhängen kann. Das Trockenhaus besteht aus 40—60 m langen, 4 m breiten und 14 m hohen Kammern, welche mit Dampfheizkörpern, die ungefähr 5 m der Fläche des Fußbodens bedecken, auf etwa 50° C. erwärmt werden. In einer Höhe von 14 m über den Fußboden ziehen sich an den Längswänden der Wände Leitstege hin, die aus Holz gefertigt sind und deren nach innengerichteter geländerartiger Abschluß zum Tragen der Stangen dient, über welche das Wachstuch in Falten gehängt ist. Das noch feuchte Wachstuch verläßt die Auftragsmaschine hinten und wird durch eine mit einer Klappe versehene Oeffnung in die darunter befindliche Trockenkammer geleitet, wo es mit einer Holzstange die 2,25 m lang ist und je 14 cm in Höhe und Breite zu 4 [illegible] wobei aber die oberen Kanten, auf denen das Wachstuch zu liegen kommt, abgerundet sind, von zwei Arbeitern, von denen sich je einer auf einer Seite befindet, aufgelangen wird. Wenn die Ware die etwa auf 1 m Entfernung vom Fußboden des Trockenhauses hinabgeglitten ist, wird sie mit einer weiteren Stange unterstützt und auf diese Weise in zahlreiche Falten gelegt. Um aus das Wachstuch der Auftragsmaschine wiederum zuzuführen, hat man es über Rollen leiten, deren eine sich oben an der Einhängeöffnung entgegengesetzten Ende der Trockenkammer befindet, während die anderen unten so angeordnet sind, daß die Ware unter den Falten durchgehen und dann seitlich nach oben wieder aufsteigen dann und so einen Kreislauf derselben macht. Auf alle Fälle wird man zwei Trockenkammern zur Verfügung haben, und zwar die eine zum Einhängen der frischen Ware und die zweite zum Trocknen des bedruckten und lackierten Wachstuchs.

Das Rodezeugen. Die gleichmäßige Grundschicht der Wachstuche verziert man oft nicht fertigen Mustern, die mit Rotations- und Plattendruckmaschinen, welche das Bedrucken mit einer Anzahl von bis zu 10 unter sich verschiedenen Farbtönen ermöglichen, aufgetragen werden, wobei es erwähnenswert ist, daß man mit jedem von den beiden Vorrichtungen gleich gute Ergebnisse erzielt. Walzen aus Holz oder Eisen benutzt man, indem man die ersteren unentgeltlich Kupferstiften benutzt, die aber dagegen mit einer besonderen Gelatineschicht versieht, in welche die Muster die aufzudrucken und einzugravieren oder einzuschneiden werden. Für die Zwecke der Drucks verwendet man Mineralfarben, welche mit einem Spezialöle sorgfältig angerieben werden sind und erst kurz vor der Indestreichung mit Siccativ und wenig Naphtha verdünnt werden. Dreckl. Dieses Firma fertigt man in der gleichen Weise wie die englische Oel aber unter Verwendung des vorstehenden Materialien an:

1000 kg rohes Leinöl,
16,5 kg Mennige,
16,5 kg Glätte,
10,5 kg Bleizucker.

Dieses Gemenge wird auf 2 0° erhitzt, darauf läßt man die Temperatur von 1d—200 sinken, um sie dann auf 240° zu steigern und so während 4 Stunden nach Zusatz von 2 kg feingemahlenen Kaur-Öl der gleichen Höhe zu erhalten. Die den verschiedenen Mischungen zuzusetzenden Farbstoffmengen müssen durch Versuche ermittelt werden, wobei man gut tut, sich die erforderlichen Quantitäten ein für allemal aufzuzeichnen.

Das Lackieren. Nachdem das bedruckte Wachstuch zwecks Trocknung der Farben 24—48 Stunden im Trockenhause verweilt hat, überzieht man es mit einem äußerst durchsichtigen und farblosen Lacke, der die Farben schützen und der Ware ein gefälliges Aussehen geben soll. Ein sehr brauchbarer Lack läßt sich gewinnen durch Verflüssigen von 400 kg hellem Kolophonium X (Agentini le Bordeaux), indem man 24 kg gebrannten Marmorkalk in der Weise wie es in der Vorschrift für die Herstellung der Sikkative angegeben worden ist, auflöst, 400 kg holländisches erhitztes Standöl werden dann hinzugegossen, 32 kg Bleizucker und 24 dg harzsaures Mangan gerührt und hinzugefügt und, wenn die Temperatur auf 80—70° gesunken ist, 420 kg gewöhnliche Naphtha dazugegeben. Der Lack ist nun nach einem Reifezeit von 4—5 Wochen verwendungsbereit und wird dann auf das Werkstück mit einer ähnlichen Maschine wie sie zum Auftragen der anderen Schichten in Benutzung ist aufgestrichen, das nur durch den Fehlen der Verteilerwalze und dem Vorhandensein eines weichen Borste hinter dem Auftragmesser sich davon unterscheidet. Ein auf den Lackieren folgendes Trocknen von 24—36 Stunden ist gewöhnlich entständig unerheblich; darauf wird das Werkstück aus dem Trockenhaus herausgezogen, in Stücke von 20—60 m Länge zerschnitten, auf Rollen aufgewickelt und aufs Lager gebracht, wobei es sehr wesentlich ist, daß diese Rollen liegend aufbewahrt werden.

Felix Fritz.

Bücher-Besprechungen.

Textil-Industrie III. Waschen, Bleichen, Färben und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilhelm Massot, Professor an der Färber- und Appreturschule in Krefeld. Zweite, umgearbeitete Auflage. Mit 27 Figuren. (Sammlung Göschen Nr. 186.) G. J. Göschensche Verlagshandlung in Leipzig. Preis in Leinw. geb. 80 Pfg.

Das Buch verfolgt den Zweck Fachleuten, welche keine theoretische Ausbildung besitzen, ein dem Leitfaden zu dienen. Nicht Fachmännern und Interessenten in knapper Form das Wichtigste des Stoffes darzubieten. — Nach einer größeren allgemeinen Einleitung behandelt Autor im ersten Teil die Geräteschaften, deren die zum Waschen, Bleichen und Färben der Gespinstfasern Verwendung finden, Chlorkalkbäder und Schwefel, hierauf die Farbstoffe. — Der zweite Teil des Buches bringt dann das Waschen und Bleichen, sowie das Färben der Gespinstfasern. — Das gut eingeteilte Buchlein ist vorzüglich geeignet, einen allgemeinen Ueberblick über die hauptsächlichsten Methoden der Färberei und ihrer Hilfsmittel zu geben.

Die Darstellung von Bisulfiten und Sulfiten. Von Dr. Ing. E. Schiffle. — Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. — Preis Mk. 2,60.

Bekanntlich findet schwefligsaurer Kalk, die sog. Sulfitlauge ausgedehnteste Anwendung bei der Zellstoff-Herstellung, als Reduktionsmittel, zum Bleichen, Desinfizieren etc. werden schwefelige Säure bzw. ihre Salze in zahlreichen Betrieben verwendet. Verfasser behandelt in vorliegendem Buche zunächst die Erzeugung der schwefligen Säure aus Schwefel und schwefelhaltigen Erzen, sowie die Reinigung der Gase und die dazu erforderlichen Apparate. Der zweite Teil dieses die Herstellung der neutralen und saueren schwefligsauren Salze von Natrium, Kalium, Ammonium, Zink und Aluminium.

Die Zellulosefabrikation. Von Ingenieur-Chemiker Dr. phil. Otto Loch in Wien. — Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1911. — Preis Mk. 4,60.

Das in Nordslawien, Umgebung in 4 Gebieten in großen Mengen vorkommende Endwachs (Ozokerit) wird seit dem Jahre 1862 auf Zeresin verarbeitet, welches eine mannigfache Anwendung findet, hauptsächlich in der Industrie der Kerzen, Wachskerzen; dann wird Zeresin zur Herstellung von Wachspasten, von Schuh- oder Leder-

ersetzt, industriellen Vaselin, Kunstwachs, Kunstwaben, Wachswaren, Wachspapier, wasserdichten Stoffen etc. gebraucht. Die Herstellung des Zeresins aus dem Rohmaterial erfolgt in einer größeren Anzahl von Fabriken (etwa 12 in Oesterreich, 4 in Deutschland, 2 in Frankreich, 1 in Belgien etc.). Dazu kommen dann noch die sogen. Zeresinschmelzereien, welche fertiges Zeresin kaufen und mit Paraffin usw. mischen. In dem vorliegenden Buch gibt der Verfasser zunächst in großen Zügen einen Ueberblick über das Rohmaterial, das Erdwachs, er beschreibt den örtlichen Vorkommen, die physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Gewinnung und Aufbereitung, das Schmelzen und die Prüfung des Erdwachses. Die Produktion betrug im Jahre 1911 etwa 1000 Doppelwaggons, während dieselbe in der Folge auf ca. 300 bis 400 Waggons im Jahre gesunken ist. — Der zweite und Hauptteil des Buches behandelt dann die Fabrikation des Zeresins, das größtenteils nach der sog. Säureraffinationsmethode (d. h. Behandeln des Erdwachses mit konz. Schwefelsäure) gewonnen wird, während die sogen. Filtrationsmethode (Anwendung entfärbender Stoffe mit nachfolgendem Filtration) sich in der Praxis nicht behaupten konnte, bedauerlich ist, daß bei dem Säureverfahren 30% eines hochwertigen Produktes zerstört werden mußten, um 50% reines Material zu gewinnen. Die Arbeitsweise in den verschiedenen Stadien (Vorsuchmelzen, Säure, Entfärben, Filtrieren, Vergießen etc.) wird eingehend und an Hand zahlreicher Abbildungen geschildert. Weiterhin folgt die Verwendung des Handelsproduktes durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel, wie an der äußerst von Marcusson dann am Sang durchgeführt wurde, die in Betracht kommenden Lösungsmittel, sowie die Extraktionsapparate werden ausführlich besprochen, dann schließt sich das Kapitel über Entfärbungsmittel sowie über weitere Behandlung des Zeresins (färben, Schönen, Parfümieren). — In den zuletzten Fällen kommt reines Zeresin für sich auf den Markt, meist vermischt mit Paraffin, Carnauba-, Japan- und Montanwachs, Kolophonium, schweren Mineralölen usw., diesen Hilfsmitteln der Zeresinfabrikation ist der folgende Abschnitt gewidmet. — Die letzten Abschnitte behandeln die Verwendung des Zeresins und die Untersuchungsmethoden, während in einem Anhang einiges über den Bau von Zeresinfabriken und die Kalkulation des Herstellungspreises mitgeteilt wird. — Die mit großer Sachkenntnis geschriebene Monographie dürfte vielen unserer Leser willkommen und nützlich sein. -s.

Patent-Bericht.

Entgummierte Linoleum-Wachstuch (Patentklasse 8.)

D. R. Patent Nr. 243496 vom 9. 1. 1911. Max Müller in Lindenfels i. Sa. Verfahren zur Herstellung einer Sämischlederimitation. Doppeltes oder mehrfaches Gewebe oder Gewirke werden zunächst ein- oder doppelseitig gerauht und dann verknüpft, wobei sie mitteldichten Zusammenfilzen dienen. Das Verknüpfen kann gegebenenfalls während der Fabrikation geschehen. Nach dem Verknüpfen kann die Ware in trockenem oder nassem Zustande am besten durch Rauhung gefärbt werden. Das Produkt läßt sich für Hausschuhe, Gürtel, Putztücher, Decken, Taschen, Schuhe usw. verwenden. K.

D. R.-Patent Nr. 244259 vom 9. 7. 1910. Emile Lagleve in Arnsdorf, Prussia. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus mit Kautschuk imprägniertem Filz. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Kautschuk imprägniertem Filz, der sich zu Sohlen, Absätzen, Futteralen usw. vorteilhaft verarbeiten läßt und darin, daß der Filz, sobald er in bekannter Weise mit Kautschuk imprägniert worden ist, zwischen glatten oder perforierten, glatten oder gerieften, gravierten usw. bezw. mit Metallblech belegten Platten oder zwischen Formen oder Walzen einem starken Druck bezw. einer Walzung unterworfen wird. Das nach diesem Verfahren erhaltene Produkt wird dann in bekannter Weise vulkanisiert. Die dem imprägnierten Filz gemäß dem neuen Verfahren zu erteilende Pressung soll nicht nur seine Dicke erheblich vermindern, sondern auch bewirken, daß ein Teil des Kautschuks an die Oberfläche austritt und dort eine dünne Kautschukschicht bildet, ohne daß man das Produkt noch einmal in Kautschuklösung eintauchen muß. Diese Oberflächenschicht aus Kautschuk macht das Produkt widerstandsfähig gegen Abnutzung und geeignet zur Verarbeitung auf Schuhsohlen usw. K.

Chemisches Verfahren. (Patentklasse 12.)

Schweizerisches Patent 53440 vom 15. VII. 1910. — H. Bassiola in Philadelphia. — Verfahren zur Herstellung einer Kupferoxydammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur. — Es ist bekannt, daß Kupferoxydammoniaklösungen hergestellt werden können, indem man metallisches Kupfer und Ammoniakwasser in einem geschlossenen Behälter bringt und durch die Flüssigkeit während 10—12 Stunden Luft aufsteigen läßt. Nach diesem Verfahren will es jedoch nur möglich sein, etwa 2,5% Kupfer in Lösung zu bringen. Eine Verbesserung der in diesem Verfahren erzielten Resultate wurde erreicht, indem man die Temperatur der Flüssigkeit unter 5° C. hält. Steigt nämlich die Temperatur höher als 5° C., so wird Kupferhydroxyd ausgeschieden, wodurch der Gehalt der Lösung an Kupferoxyd und deren Lösekraft für Zellulose vermindert und in gewissen Fällen sogar ganz aufgehoben wird. Hierzu kommt noch, daß diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht haltbar ist, und daher immer unter 5° C. gekühlt sein muß. Diese Kühlung ist mit erheblichen Kosten verbunden, außerdem ist eine Temperatur von höch 5° C. ungesund für die Arbeiter. Durch das den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende Verfahren ist es möglich, bei gewöhnlicher Temperatur eine Kupferoxydammoniaklösung herzustellen, die einen höheren Gehalt an Kupfer als 2,5% besitzt. Es gelingt, 5% und mehr Kupfer in Lösung zu bringen und ohne Anwendung von niedriger Temperatur in Lösung zu erhalten. Die Lösungskraft der erhältlichen Kupferoxydammoniaklösung für Zellulose ist eine ganz bedeutende. Das Verfahren beruht darauf, daß man Ammoniakwasser welches Melasse enthält, in einen mit Kupfer, z. B. in Gestalt von Streifen, Spänen usw. beschickten Behälter bringt und in diesem ein Gasgemisch, der freien Sauerstoff enthält, einleitet. Dieses Gasgemisch kann z. B. Druckluft sein. Man setzt z. B. so starken, 20%igen Ammoniakwasser Melasse hinzu, und zwar ungefähr 2% gerechnet von der ganzen Flüssigkeitsmenge. Diese Lösung wird dann durch einen Zusatz von Ammoniakwasser bis zu einem Ammoniakgehalt von 14 bis 18% verdünnt. Man bringt nun die Flüssigkeit in einen mit Kupferspänen beschickten Kessel, und läßt durch die Flüssigkeit Preßluft aufsteigen. Nach 6—8 Stunden hat sich eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige Kupferoxydammoniaklösung von 5% Kupfergehalt gebildet. Mit einer solchen Lösung kann man nun einen hohen Gehalt an Zellulose, etwa 8%, auflösen, die erhaltene Zelluloselösung ist sehr beständig und besitzt eine große Spinnfähigkeit. Die Melasse verhindert die Kristallisation der in der Lösung enthaltenen Verbindungen. S.

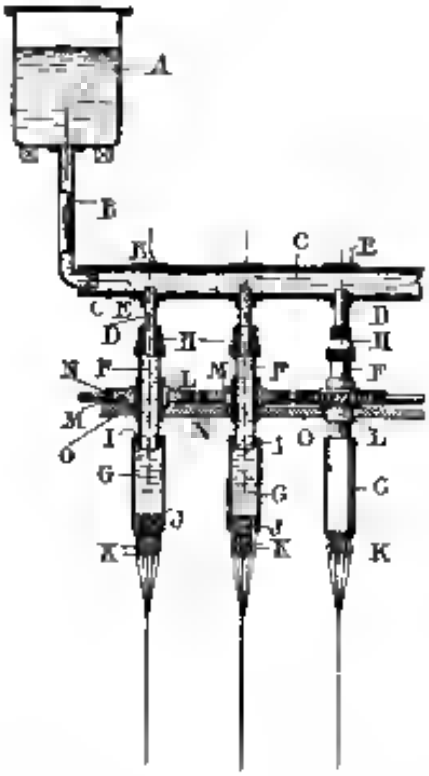
Quellungsinhibitoren Patent 41799. — Dr. G. Gaudzgl in Varnsdorf b. Prag. — Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. — Bei dem Verfahren wird die bekannte Tatsache benutzt, daß die Auflösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak durch Temperaturerniedrigung begünstigt wird. Das Verfahren wird folgendermaßen ausgeführt: Die mehrmals gewaschene mit Wasser getränkte Zellulose wird dann dem Kupferoxydammoniak gelagert. Die Lösung enthält zweckmäßig ungelöstes Kupferhydroxyd, dessen Gegenwart bekanntlich die Löslichkeit der Zellulose in Kupferoxydammoniak erheblich erhöht. Durch die Lösung wird Luft geblasen, die ihr einen Teil ihres Ammoniaks in Gasform entzieht. Das mit Ammoniakgas beladene Luftstrom dringt nun in den oberhalb der Lösung liegenden feuchte Zellulose ein und sättigt der dieser anhängende Wasser mit Ammoniak. Die von Ammoniak befreite Luft entweicht aus dem Behälter. Durch die Entwicklung von Ammoniak aus der Lösung wird diese einer Abkühlung unterworfen, die bekanntlich von großem Vorteil der Reaktion förderlich ist. Das Durchdiffundieren der Zellulose und das teilweise Verdampfen des ihr anhaftenden Ammoniaks bewirkt eine Abkühlung auch der Zellulose, die ihre spätere Auflösung erheblich beschleunigt. Die Durchdringung der Zellulose mit Ammoniak vor ihrer Umsetzung mit Kupferhydroxyd bringt ferner wie bekannt, den günstigen Effekt mit sich, die Reaktionsdauer stark zu vermindern und eine höhere Ausbeute zu bewirken. Die zur Ausführung des Verfahrens dienende Vorrichtung besteht aus einem Behälter, der in seiner unteren Hälfte mit einer Rührvorrichtung versehen ist, am Boden eine Luftzuführung und am Deckel eine Luftabführung trägt. In halber Höhe des Behälters ist ein von außen drehbarer, zweckmäßig gelochter Boden angeordnet, auf den die feuchte Zellulose gelegt wird. Darauf wird ein Luftstrom durch die im Behälter befindliche Zellulose geblasen, der aus mit Ammoniak beladen, die Zellulose durchdringt, mit Ammoniak sättigt und abkühlt, um dann durch die Luftabführungsrohr im Deckel zu entweichen. Die so vorbehandelte Zellulose wird dann durch Kippen des gelochten Bodens in den Behälter, in die Kupferlösung fallen gelassen, wo sie mit der Lösung innig durchgerührt wird. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. P. 244379 vom 19. XI. 1910. — Dr. E. Eichner in Langenfeld, Westf. Spinnmaschine für künstliche Fäden, bei der die Fäden nach Durchlaufen des Fallbades in Kreuzwicklung aufeinander hängen. — Beim Spinnen künstlicher Fäden macht sich die Schwierigkeit geltend, daß der bei Beginn des Spinnens oder bei Fadenbruch aufgelegte Fadenanfang leicht wieder von der Spule abgleitet. Die Erfindung beseitigt diesen Uebelstand dadurch, daß die Fäden mehrerer nebeneinanderliegender Spinnvorrichtungen auf einen gemeinsamen zweckmäßig zusammenklappbaren, in die Fall- oder Behandlungsflüssigkeit eintauchenden Haspel nebeneinander in Kreuzwicklung aufläuft, der sodann als Ganzes weiterbehandelt wird. Bei einem solchen großen, gemeinsamen, in die Flüssigkeit eintauchenden Haspel mit Kreuzwicklung dient nun die Anfänge sämtlicher Fäden der nebeneinander angeordneten Spinndüsen mit einem Male auf die Mitte des Haspels aufzugeben, wo sie wegen ihrer großen Masse fest haften. Die Verteilung der Fäden auf die einzelnen Stellen des Haspels, wie sie eine aufwickeln sollen, erfolgt dann selbstätig durch den Zug und die Kreuzwickelbewegung des Haspels. S.

Fremdsprachen Patent 434669. G. Cohen. Vorrichtung zum Spinnen einer rohen Seide oder Dergleichen in trockener Luft. Die zu versponnende Flüssigkeit befindet sich in dem Behälter A, von wo sie durch das Rohr B dem wagerechten Rohr C zufließt. C hat

Digitized by Google



an seinem unteren Teil eine Anzahl Oeffnungen, in denen Röhren *D* stecken, die sich um ihre Achse drehen können und durch die Filzdichtungen *E* gegen *C* abgedichtet sind. Die Röhren *D* münden in größere Röhren *F* und diese in Röhren *G*. Dichtungen *H* und *I* sorgen für den nötigen Abschluß. Die Röhren *G* sind unten durch Stopfen *J* abgeschlossen, die die Spinndüsen *K* tragen. Die Zahl einer Spinndüse richtet sich nach der Zahl der Einzelfäden, die man erzeugen will. Die Röhren *F* sind von den Fassungen *L* umgeben, um die sich Zahnräder *M* legen, welche ihre Bewegung von einer Schraube ohne Ende *N* erhalten. Dadurch drehen sich die Röhren *D*, *F*, *G* gleichmäßig um ihre Achse. Natürlich könnte auch jede Fassung *L* für sich angetrieben werden. Die Platte *O* trägt das ganze System. Die aus den Spinndüsen austretenden Fäden erstarren sofort, vereinigen sich in einem bestimmten Entfernung von den Düsen und werden je nach der Drehung der Röhren *D*, *F*, *G* mehr oder weniger stark gewirbelt. Nach der Denitrierung sind die Fäden gebrauchsfertig. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 244474 vom 14. 3. 1911. **William Marshall Collander in Bonnerugand (Oesterreich). Verfahren zur Herstellung von Gummiformmassen aus dem Milchsaft von Euphorbiaceen.** Der Milchsaft wird der Einwirkung eines proteolytischen Fermentes unterworfen, das in neutraler oder schwach alkalischer Lösung wirksam ist. Zuerst versetzt man den Milchsaft mit dem Ferment (Bromelin) und behandelt ihn dann mit Luft oder Sauerstoff, filtriert den gefällten Gummi ab und läßt aus dem Filtrat das Gummiferment durch Alkohol aus. Zweckmäßig wird der frisch abgezapfte Milchsaft sofort mit sterilisiertem Wasser versetzt. Der Milchsaft, der nicht sofort behandelt werden kann, wird nach Zusatz eines geeigneten Schutzmittels (Natriumsaccharat) vor jeder Berührung mit Luft (in einem Vakuum) geschützt. K.

D. R. Patent Nr. 244712 vom 1. 6. 1911. **Henry Pierre Charles Georges Dufour in Paris. Verfahren zum Reinigen von Kautschuk.** Die zu reinigende Kautschuklösung und das reine Lösungsmittel werden dialysiert, indem man sie von beiden Seiten durch eine halbdurchlässige Membrane (über Rahmen gespannte und zwischen zwei Lagen von Karton oder Drahtgewebe angeordnete Kautschukhäutchen) ausdiffundieren läßt, die den Schwefel, die Harze und sonstigen Verunreinigungen der zu reinigenden Lösung hindurchläßt, den Kautschuk aber in der letzteren zurückhält. Zweckmäßig verwendet man eine Vorrichtung, die gekennzeichnet ist durch mit Kautschukmembranen, Asbestpappe oder einem anderen porösen Stoff versehene doppelseitig belegte Platten oder Rahmen, zwischen deren Mundstücken die zu reinigende Flüssigkeit hindurchfließt, während das reine Lösungsmittel in umgekehrter Richtung die Zwischenräume zwischen den einzelnen Platten oder Rahmen durchströmt. Auch können die durch den Kautschuk oder eine andere kolloidale Substanz zu erfüllenden porösen Membranen als zwischen zwei Kammern angeordnete Röhren ausgebildet sein, welche die zu reinigende Lösung durchströmt, während das reine Lösungsmittel die porösen Röhren umspült. K.

Sudmaschinenschuhe Patent Nr. 42756. **Compagnie Industrielle de Caoutchouc de l'Amérique in Paris. Verfahren und Vorrichtung zum Entschwefeln des Hevea-Kautschuks.** Man führt den Kautschuk mit einem Lösungsmittel in gelöstem Zustand über und extrahiert die Harze oder einen Harzbestandteil. K.

Gummiersatzschuhe Patent Nr. 51770. **Antonius Kuthberus van der Burg in Schiedam (Amsterdam). Verfahren zur Herstellung eines Gummiersatzstoffes.** Ein Gemisch von Hirsöl mit Fichtenharzöl wird einer Temperatur von etwa 260° C. bis zur Umwandlung in eine plastische Masse ausgesetzt. Der neue Stoff ist elastisch und lederartig, und wird weder durch starke Kälte noch durch Temperaturen bis zu 200° nachteilig beeinflußt. Sollen Gegenstände aus dieser Masse dargestellt werden, so erhitzt man das Gemisch in entsprechenden Formen und läßt es darin abkühlen. K.

Bellindaschuhe Patent Nr. 19263/1910. **Thomas Daniel Kelly in Scardgand und Alan (Essex). Verfahren, leimartige Massen.** Man kocht Gummiwurzel, Pflanzenmassen (Leinsamen) oder Pflanzenteile von Holz- oder Zellulosebeschaffenheit in einer Kalk- oder Alkalilösung, der Petroleum zugesetzt man da, und Schwefel oder schwefelhaltigen Substanzen (Kaliumsulfid) oder Kaseïn. K.

Bellindaschuhe Patent Nr. 27283/1910. **Sigmund de Mudragedy in Olso-Pest. Herstellung von Celluloidersatz aus einer Zellulosemasse.** Man kocht frisches Zelloidin in einer konzentrierten Silikatlösung bis das Zelloidin in der größtmöglichen Menge in Lösung gegangen und die Lösung viskos geworden ist. Z. B. kocht man in der Lösung Quarzpulver und Harz (Kopalgummi oder Kauri). K.

Bellindaschuhe Patent Nr. 29075/1910. **James Wallis Cox in London. Herstellung von Horn- oder Knochenersatzmassen.** Fein verteiltes Rohhorn(mehl) wird mit einem Bindemittel (Blut) in der Hitze und unter Druck behandelt und dann der Wasser ausgepreßt, worauf man aus neuem unter Druck erhitzt. K.

Fremdzusatzschuhe Patent Nr. 14909 (Zusatz zu Patent Nr. 43031). **Edmund Tdundung Lehbé. Verfahren zur Herstellung von nitrierbarer Zellulose.** Man fügt zu den sehr fein verteilten Aluminiumoxiden (z. B. Gelatine) die Lösungsmittel und sonst erforderlichen Zusatzstoffe in den geringstmöglichen Mengen um so aus ein getränktes Pulver zu erhalten, das man in Formen bringt und preßt. K.

Fremdzusatzschuhe Patent Nr. 431 552. **Chemische Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co., Aktiengesellschaft. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Pech.** Man schmilzt Pech im Gemisch mit mineralischen und vegetabilischen, pulverisierten Füllstoffen. K.

Fremdzusatzschuhe Patent Nr. 434 [illegible]. **Jacques Edwin Brandenberger. Kautschukzusatzschuhe.** Man läßt eine Zellulosenitratlösungsmischung in einem Trichter einlaufen, koagudiert sie bei Austritt durch Behandlung mit Ammoniakalkalilösungen auf beiden Seiten des sich bildenden Bandes, wodurch der Band fest wird. Darauf wird er in dem Kollen laufen gelassen, dabei mit einer konzentrierten Kochsalzlösung zwecks Reinigung behandelt, worauf man in nach Einwirkung von Mineralsäure in kaltem und warmem Wasser wäscht. K.

Fremdzusatzschuhe Patent Nr. 431 218. **Deutsche Vulkanisierungs-Gesellschaft m. b. H. Herstellung von Kautschukgummi.** Pegamoid wird in Körnerform mit Gummi gemischt und vulkanisiert. K.

Fremdzusatzschuhe Patent Nr. 434 623. **Roger Dumesnil, Alexandre Rissot und Albert Duron. Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von künstlichem Kautschuk oder dgl.** Einem Gemisch von Leim oder Gelatine und Glyzerin wird Holzstoff oder dgl. inkorporiert. K.

Fremdzusatzschuhe Patent Nr. 431 887. **Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlicher Masse.** Man erhitzt Isopren oder seine Homologen mit organischen oder anorganischen Säuren oder sauer reagierenden Substanzen oder mit Schwefel, und zwar in so geringen Mengen, daß sie nur als Fördermittel für die Polymerisation wirken. K.

Fremdzusatzschuhe Patent Nr. 434737. **The Moore Archibald Engineering Company. Regenerierungsmaschine für (Alt-)Kautschuk.** Man unterwirft den Altkautschuk der Einwirkung einer kaustischen Alkali- und Eisenoxydhydrat enthaltenden Lösung und hierauf von Wechselstrom. K.

Fremdzusatzschuhe Patent Nr. 431 989. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Substanzen.** Erythren, seine Homologen und Analogen werden der Einwirkung von Metallen der Alkali- oder Erdalkaligruppe, Gemischen oder Legierungen beider oder deren Amalgamen unterworfen. K.

Fremdzusatzschuhe Patent Nr. 435 614. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen.** Erythren, seine Homologen und Analogen werden der Ein-

wirkung organischer Substanzen wie Stärke, Eiweiß, Harnstoff, Glycerin usw. unterworfen. K.

Anmeldungen Patent Nr. 1[illegible]166. Anden Elektrogräte in Berlin. Verfahren zur Herstellung [illegible] der Zelluloid abfallenden plastischen Masse. Man läßt [illegible] bestimmte Gewicht einer Alkohols und einige gramatische Kochenwasserstoffe auf Zelluloseazetat in Gegenwart von Kampfer oder Kampferersatzmitteln in solchen Mengenverhältnissen einwirken, daß dementsprechende Massen hervorgebracht werden. E.

Wirtschaftliche Rundschau.

Deutsche Zelluloid-Fabrik, Leipzig. Bilanz per 31. Oktober 1911. — Die Gesellschaft arbeitet mit Mk. 1[illegible]000 Aktienkapital und Mk. [illegible] Obligationen, außerdem mit Mk. 1150000 Reserven und Mk. 156000 Delkredere- und Dispo[illegible]fondskonto. Anwesen und Gebäude stehen mit Mk. [illegible] Maschinen und Transmissionen mit Mk. 443000 zu Buch, während die übrigen Anlagen abgeschrieben sind. Der Reingewinn 1911/12 beträgt Mk. 441000. — Den Vorstand der Firma bilden die Herren E. Gielen und Dr. Rich. Müller.

Bayerische Zelluloidwarenfabrik vorm. Albert Wacker, M. G. in Nürnberg. Bilanz per 31. Dezember 1911. — Die Gesellschaft arbeitet mit Mk. 1[illegible]000 Aktienkapital und Mk. 413000 Reservefonds. — Die Grundstücke stehen mit Mk. 126000, die Maschinen mit Mk. 290,401, die elektrische Anlage mit Mk. 71000. Die Fabrikbeleuchtung mit Mk. 14000 zu Buch. Der Reingewinn im Jahre 1911 betrug Mk. 234500, woraus 12% Dividende der Aktionäre entfallen. — Die maßgebenden Fabrikationsgegenstände sind Spielwaren, Puppen, Spiegel, Bürsten, Toilettegegenstände und Reklameartikel. Vorstand der Gesellschaft sind die Herren Ch. Weidinger und F. Kissweiler; die Fabrik beschäftigt 51 Beamte und ca. [illegible] Arbeiter und Arbeiterinnen.

Deutsche Linoleum- und Wachstuch-Compagnie, Neukölln & Eberswalde. Die Gesellschaft erzielte in 1911 einschließlich 141349 Mk. (L. V. 4233 Mk.) Vortrag einen Reingewinn von 704481 Mark (528141 Mk.), woraus bei ebenfalls beschleunigten Abschreibungen die Ausschüttung einer Dividende von 10% (8%) und die Erhöhung des Vortrages auf 144294 Mk. vorgeschlagen wird. Zur Verstärkung der Betriebsmittel soll die Generalversammlung gleichzeitig eine Erhöhung des Aktienkapitals um 450000 Mk. auf 1500000 Mk. in Vorschlag gebracht werden.

Berlin. Eine neue Gesellschaft mit beschränkter Haftung ist ins Handelsregister eingetragen worden unter der Firma: „Textilum-Wood-Xylolin G. m. b. H.". Gegenstand des Unternehmens ist der Erwerb von Patenten und Lizenzen, sowie der Bau und Betrieb von Fabriken zur Herstellung von Papiergarnen und aus solchen hergestellten Fabrikaten und Halbfertigprodukten, sowie der Handel mit eigenen und fremden Waren. Die Gesellschaft ist berechtigt, sich bei anderen gleichartigen Unternehmungen zu beteiligen. Das Stammkapital beträgt 1475000 Mk. Geschäftsführer sind die Herren Rudolf Grawemann, Oberkonsulent in Berlin, Theodor Gitzelmann, Kaufmann in Wien. Als Sacheinlage soll der Stammkapital wird in die Gesellschaft eingebracht von der Gesellschafterin, der zu Berlin ansässigen Firma „Textilum Gesellschaft mit beschränkter Haftung" die von Cimiez zu Adorf in V. erworbene Lizenzberechtigung für die ihm erteilten österreichischen Patente Nr. 14681 und 42119 und ungarisches Patent Nr. 47128 für es einer jährlichen Erzeugung von 2000000 kg Gewebe sowie die Markenrechte des Mitbenutzungsrechts des geschützten Namens „Textilum" und „Xylolin". Der Gesamtwert dieser Einlage wird auf 410000 Mk. festgesetzt. Dieser Betrag wird der genannten Gesellschafterin auf ihre Stammeinlage angerechnet.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. Elberfeld. Der Geschäftsbericht für 1911 erwähnt den Erwerb der Donnersmarckschen Kunstseidewerke in Sydowerue, die nach dem Viskose-Verfahren arbeitet. Der differenzielle Preis gegenüber Kaufpreis ist bezahlt mit Ausnahme einer erst im Mai 1912 fälligen Kostbarmagen, der unter den Kreditoren verbucht wurde. Die österreichisch-ungarischen und die englischen Viskosepatente gingen lediglich an die Tochtergesellschaften der betreffenden Länder über, die ebenfalls die Viskose-Fabrikation einrichten. Der Gegenwert von Mk. 561997 wurde auf Patentkonto verrechnet, das indes durch Abschreibung der gleichen Betrages wieder auf Mk. 1 abgebracht wurde. Die Herstellung der Viskose-Seide sei inzwischen mit gutem Erfolg aufgenommen und habe zu Verständigungen mit den das gleiche Gebiet im Auslande bearbeitenden Fabriken geführt. Ein Bestandteil des Kaufgeschäftes der Viskose-Patente bildet die Beteiligung an der mit dem Fürsten Donnersmarck gegründeten internationalen Zellulosegesellschaft G. m. b. H., deren Geschäftsteile auf Effektenkonto verbucht wurden. Die Bilanz weist im aufgelaufenen Jahre in neue neue Arbeitsgebieten durchweg eine Fabrikation zu zweiten abhängig gewesen und dadurch die Verdienste eine nicht auf vorjährigen Höhe gehalten werden. Demgegenüber dürfen der Gesellschaft Fabrikationsersparnisse zu gute. Insgesamt einer Fabrikationsertrag von Mk. 4411 80 (L. V. 7411254) wozu Mk. 156051 Effektengewinn (138272) und Mk. 140155 (Mk. 411276) Vortrag treten, erforderten die Unkosten Mk. 5438695 (Mk. 5063381). Zu Abschreibungen werden Mk. 1[illegible]564 (Mk. [illegible]381) verwendet, dabei, abgesehen von der vorerwähnten Patentkonto, auf Fabrikationsanlagen, Mobilien und Utensilien 100% auf Grundstücke 2 oder 5% abgeschrieben. Aus dem Mk. 1[illegible]954 (Mk. 33[illegible]37) Reingewinn werden wie schon gemeldet, wieder 36% Dividende verteilt. Tantièmen und Gratifikationen erforderten Mk. 55387 (Mk. 567[illegible]), wobei der Vortrag wieder auf Mk. 49[illegible] ansteht. Über die Ergebnisse der Tochterunternehmungen macht der Bericht keine Angaben. In der Bilanz erscheinen Grundstücke und Gebäude mit Mk. 414 Mill. (3.14). Die laufenden Verbindlichkeiten haben sich von Mk. 4.61 Mill. auf Mk. 1.41 Mill. erhöht. Demgegenüber wird ein Bankguthaben von Mk. 4.51 Mill. (1.47 Mill.) verzeichnet. Das Effektenkonto ist ohne Spezialisierung mit M. 4.86 (3.46) Mill. aufgeführt, die Rohmaterialien sind mit Mk. 4.64 (4.41) Mill. Fabrikations- und Warenkonto mit Mk. 1.56 (1.56) Mill. bewertet und bei Debitoren standen Mk. 4.76 (2.51) Mill. aus. An Reserven werden ausgewiesen Mk. 4.44 Mill. Die Kredite Mk. 4.87 Mill. verzeichnet die Mk. 4 Mill. Grundkapital. In das neue Jahr nahm die Gesellschaft einen auf Monate hinaus volle Beschäftigung ermöglichenden Auftragsbestand hinüber.

Die Kunstseidenfabrik in Oberurg verzeichnete im Jahre 1911 einen Reingewinn von 1097064 Fr. gegen 4155 3 Fr. im Vorjahre. Die Aktien erhalten eine Dividende von 35 Fr. gegen 14 Fr. im Vorjahre. Die Gründeranteile, welche im Vorjahre leer ausgingen, erhalten diesmal 20 Fr. Dividende.

Vereinigte Kunstseidefabriken Abt.-Ges. Keisterbach. Das Jahr 1911 hat der Gesellschaft neue schwere Verluste gebracht. Zwar habe sich der Absatz — allerdings fehlen Angaben — wieder gehoben, doch standen die Verkaufspreise unter starkem Druck und konnten laut Bericht erst in der zweiten Jahreshälfte bescheiden aufgebessert werden. Dazu erschwerten die Rohstoffe eine sich schnell steigernde Preissteigerung, besonders die teuersten, Alkohol und Äther, dabei dennoch die unablässige Konkurrenz fortgesetzt mit sehr billigen Alkoholpreisen arbeiten. Der Warengewinn stieg trotz dem vorjährigen Rückgang von Mk. 4.07 Mill. wieder um Mk. 4.11 Mill., steht aber mit absolut Mk. 1.57 Mill. noch weiter hinter dem Niveau der früheren Jahre. Die Angaben zeigen auch unserer Zusammenstellung eine Teil Reduktionen, die aber nicht ausschlaggebend im Gewicht fallen, die Generalunkosten sind sogar erhöht. Dagegen sind die Abschreibungen um Mk. 111000 niedriger, was in der Hauptsache darauf zurückzuführen ist, daß vom Konto „Verfahren" diesmal Mk. 20847 im Vorjahre aber Mk. 111 000 abgebucht wurden. Das Konto erscheint nunmehr noch mit Mk. 167[illegible] belastet. Es ergibt sich, wie schon mitgeteilt, der neue hohe Verlust von Mk. 491801; seine Deckung erscheint — wenn dieser Weg den bilanzmäßigen Ausgleich gewählt wird — die Extrareserve von Mk. 638480 völlig, darüber hinaus wird die Kapitalreserve auf künftig Mk. 2341[illegible] reduziert, so daß sie nur mehr etwa 4½% der Aktienkapitals beträgt und im Hinblick auf der Risiko der Fabrikation ein dürftiges sicheres Unterschlupfen schneider Erhaltung detiert. Unbehagen wird die Gesellschaft nachdem durch die Verluste der beiden letzten Jahre die Reserven von zusammen Mk. 4144569 geschwächt worden sind, zunächst auf die Konsolidierung der Unternehmens hinzuarbeiten haben. Die Delkrederereserve ist von Mk. 11449 auf Mk. 7834 vermindert.

(in Mark)	1906	1907	1908	1909	1910	1911
Aktienkapital	4 [illegible] Mill.	4 [illegible] Mill.	5,61 Mill.	5,61 Mill.	3,69 Mill.	3,69 Mill.
Vortrag	41,628	36,514	49,741	34 111	38,630	—
Warengewinn	2,854,618	2,898,994	3,009,561	3,383,535	1 142,114	1,578,147
Sec Zinsen Rabatte	—	—	—	—	—	—
Brennen Betriebsm. Betriebskraft	324,290	386,548	469,072	114,861	410,454	288,345
Salär und Löhne	980,465	1,068,483	1 290 922	1 157 445	1,333,267	1,241,760
Reparaturen und Anschaffungen	41[illegible]	70,517	48,84	105,063	98,307	48,806
Prem. und Patentien	141,345	155 154	223,554	196,514	154,169	152,991
Generalunkostenk.	41[illegible]	299,507	350,743	328,034	345,371	441,994
Abschreibungen	136,714	151,713	145,763	114,214	443,091	224,817
Reingewinn	8,835,813	678,241	826,351	136,814	—	—
dazu Inklus. Vortrag	871 152	703,814	874,283	440,954	—	—
Jahresverlust	—	—	—	—	1,434,383	741,804
dazu Inklus. Vortrag	—	—	—	—	1 343,760	791,804
Extrareserve	—	—	—	—	—	—
Delkrederreserve	—	—	12,014	—	—	—
Außerordentl. Abschreibungen	—	—	100,000	225,000	—	—
Tantièmen u. Gratifikationen	133,444	1[illegible],778	56 154	55,333	—	—
Wohlfahrtseinrichtungen	14 000	[illegible]	[illegible]	10,000	—	—
Dividende	756,000	536,210	565,000	292,000	—	—
In Prozenten	20	14	12	8	—	—
Vortrag	45,110	49 741	34 144	38,620	—	—

Digitized by Google

Ueber interne Geschäftsvorgänge im abgelaufenen Jahre macht die Gesellschaft unter anderem folgende Mitteilungen:

Die unter dem Namen „Lanaseide" neu aufgenommene Fabrikation der Viskosespinnerei entwickelte sich recht gut. Die Firma Guido Donnersmarckschen Kunstseide- und Azetatwerke in Sydowsaue glaubte indes in dem Verfahren der Kelsterbacher Gesellschaft eine Verletzung ihrer Patente erblicken zu müssen und erhob Patentverletzungsklage. Die erste Instanz entschied gegen Kelsterbach. Es wurde sofort Berufung eingelegt. In der Zwischenzeit aber war die Gesellschaft gezwungen, die Kelsterbacher und in den Behringer Fabrik, in der die Viskosespinnerei ebenfalls schon aufgenommen worden war, mit der gewinnbringenden Fabrikation aufzuhören und sich darauf zu beschränken, nach neuen Mitbauten für die Spinnerei der Viskoseseide zu suchen, die außerhalb der gerichtlichen Inhibitionsverbote lagen. Erst im November gelangte die Berufung vor dem Kammergericht zu einer für Kelsterbach günstigen Entscheidung. Der schwere Verlust für 1911 aber zeigt, wieweit durch die erstinstanzliche Entscheidung die Gesellschaft geschädigt worden war. Der zum bedeutenden Teil auf die Firma Der Aufsichtsrat sei der Gesellschaft für den Schaden haftpflichtig. Es wurden die entsprechenden Schadensersatzklagen eingeleitet. Dem Ausgang der zurzeit schwebenden Prozesse dürfte die Gesellschaft mit Ruhe entgegensehen.

Die Abteilung Kunstleder ist durch die Aufnahme weiterer neuer Qualitäten ausgedehnt worden, die eine bessere Ausbeutung dieses Zweiges der Fabrikation ermöglichten. Wegen des Verkaufs der neuzeitlichen Glattbügelungs Werkes würden Unterhandlungen geführt.

Inwieweit die Schadensersatzklagen der Gesellschaft einen Ersatz des mittleren Verlustes bringen können, ergibt sich aus dem Jahresberichte nicht. Derartige Prozesse sind erfahrungsgemäß schwierig und langwierig, so daß die Aktionäre ihre Hoffnungen wohl nicht zu hoch spannen sollten. Die Bilanz präsentiert sich folgendermaßen: Neben Mk. 3 Mill. (wie i. V.) Aktienkapital sind zwar die Kreditoren von Mk. 1,34 Mill. auf 0,66 Mill. reduziert, wie auch die Debitoren von Mk. 2,01 Mill. auf Mk. [illegible] Mill. vermindert werden konnten (im Vorjahre war das Debitorenkonto durch Verkäufe mit langen Valuten stark belastet gewesen); indessen durfte noch die gegen Sicherungshypothek aufgenommene Bankschuld von Mk. 1,5 Mill. (wie i. V.). Bewertet sind unter den Aktiven die Immobilien mit Mk. 1,51 Mill. (Mk. 1,45 Mill.), Maschinen und Geräte nach Mk. 100 383 sieht in die Abschreibung einbezogenen Zugängen mit Mk. [illegible],7 Mill. (Mk. 1,32 Mill.), die Warenbestände reduziert auf Mk. [illegible] Mk. (Mk. 1,71 Mill.). Die Patente stehen mit Mk. 1 (wie i. V.) die Verfahren, wie schon erwähnt, mit Mk. 0,19 Mill. (Mark 0,21 Mill.) zu Buch. An Kasse und Wechseln waren Mk. 43,843 (Mk. 111 654) vorhanden. Die Aussichten sieht die Verwaltung als „nicht ungünstig" an. Zur Zeit ist die Gesellschaft sehr reichlich mit Aufträgen versehen. Die Gewinne, die in der Nitrozellulaseidefabrikation erzielt werden können, seien allerdings lediglich von den Preisen des Spiritusmarktes abhängig. Sollten diese noch eine weitere Erhöhung erfahren, so wird es noch für die Gesellschaft die Notwendigkeit ergeben, die Nitrozellulose-Abteilung gänzlich auf die Fabrikation der Viskoseseide umzuändern. Dies umsomehr, als speziell die Nachfrage nach der „Lanaseide" ganz enorm sei und diese Fabrikation, die zur Zeit mit allen Kräften weiter ausgebaut werde, einen guten Verdienst in Aussicht nehmen lasse. (Frankf. Ztg.)

Erhöhung der Spirituspreise. Die Spirituszentrale hat entsprechend der türkischen Ankündigung neuerdings ihre Preise erhöht. Die Erhöhung geschieht mit Rücksicht auf die angekündigte Abschaffung der Liebesgabe und auf die völlig ungenügende Spirituserzeugung. Um die Produktion des Brennens anzuregen, ist der Abschlagspreis an die Brenner von 44 Mk. auf 4 Mk. auf 34 Mk. mit Wirkung vom 26. März ist und der Verkaufspreis für Sprit von 4 Mk. erhöht worden mit Ausnahme desjenigen für Brennspiritus. Da der gegenwärtige Preis 41,50 Mk. beträgt, wird also der Verkaufspreis auf 49,50 Mk. erhöht.

Die Kautschukindustrie L'Oyonnaix in Paris hat in letzter Zeit durch Brandschäden sowie einen Rückfall, bei dem Fr. 135 000 erbeutet wurden, größere Verluste erlitten und nimmt eine Million Francs neues Kapital auf, wodurch sich das Gesellschaftskapital von 3 auf 4 Millionen Francs erhöht. Infolge Veränderung in der Leitung hofft man für die Zukunft bessere Resultate zu erzielen.

Die Fabrique de Soie artificielle de Tubize in Belgien hat im abgelaufenen Jahr ihr Aktienkapital von nominell 1,3 Millionen auf 2 Millionen Fr. erhöht, von den neuen Aktien wurden nominell 125 000 Fr. zur Beteiligung an dem Werk in Sarvar verwendet, während restliche 675 000 Fr., nominell à 100 — zum Kurs von 340 ausgegeben wurden, wobei sich ein Reingewinn von Fr. 3 335 000 ergab, der zu Amortisationen verwendet wurde. Infolgedessen stehen jetzt sämtliche Anlagen in Tubize nur noch mit [illegible] — 10 Mark. — Der Reingewinn der Fabrik Tubize im abgelaufenen Jahr war etwas geringer infolge des Sinkens der Verkaufspreise; derselbe betrug 2 101 868 Fr. und gestattet die Verteilung einer Dividende von 27,50 Fr. pro 1/10 Vorzugsaktie und 24 Fr. pro 1/10 gewöhnliche Aktie. An die Aktionäre werden zusammen 1 500 000 Fr. ausgeschüttet, an Tantiemen 340 314 Fr. gezahlt, dem Fürsorgefonds 100 000 Fr. zugewiesen und für soziale Lasten und Gratifikationen 161 55 Fr. aufgewendet. Im Laufe des Jahres 1911 übernahm Tubize die Kunstseidefabrik von Sarvar in Ungarn und gründete zum Betrieb derselben eine besondere ungarische Gesellschaft unter dem Namen Fabrique de soie artificielle de Sarvar mit einem Kapital von 2 Mill. K., das in den Händen der belgischen Gesellschaft ist. Dieses Unternehmen erbrachte während des ersten Geschäftsjahres von 8½ Monaten einen Reingewinn von 300 000 Fr., welcher zu dem vorerwähnten hinzutritt. Wie der Verwaltungsbericht noch bemerkt, wurde die Kunstseidefabrik von Tornaszow (Rußland), bei der Tubize stark frequentiert ist, mit Erfolg in Betrieb gesetzt und verspricht, bei lebhafter Nachfrage befriedigende Ergebnisse zu liefern.

Zur Frage der Einfuhr von russischem Kasein nach Deutschland. In der letzten Zeit tritt russisches Kasein für Deutschland aus dem Rußland nach Dänemark auf (zu billigen Preisen), wobei es aber nicht ausgeschlossen ist, daß ein Teil des dänischen Kaseins südrussischer Herkunft ist und auf dem Umweg über Dänemark und einiger Verarbeitung nach Deutschland als dänisches Kasein wandert. Nach Ansicht der betreffenden Händler müßten die russischen Kaseinproduzenten sehr an der Verwertbarmachung ihrer Erzeugnisse arbeiten, da vielfach Klagen geführt worden, daß das russische Kasein in seinen Eigenschaften und Qualitäten jenem der anderen konkurrierenden Länder nahesteht und es besteht die Gefahr, daß eine Herabsetzung der Preise für russisches Kasein die Folge sein wird. Solange die Ansicht eine geringe ist wie jetzt, läßt sich dem noch aber abhelfen. Der jährliche Verbrauch steigt in Deutschland infolge der vielfachen Verwendung für industrielle Zwecke ganz bedeutend und betrug 1909 bereits bei 28,500 mg, davon aus Frankreich allein 21,600 mg. Außer zur Farbenherstellung und zur Erzeugung eines sehr haltbaren Tischleims mit mit Korkplattenerzeugung aus Abfällen für Schreibpapier wird es besonders immer stärker zur Galalith-Fabrikation eingewandt, die in den letzten Jahren einen großen Aufschwung nahm (zur Produktion von Kämmen, Federbaumen, Stockgriffen etc.). (Rigasche Industrie-Ztg.)

Die Kakaofabrikation befand sich im letzten Jahre in einer unglücklichen Lage. Das Jahr 1911 mit seinen Begleiterscheinungen, der Dürre und Wassernot, hatte bei den Holzstoff- und Zellstoffabriken vielfach Betriebsstillstand gehemmt. Die vorhandenen, zumeist recht geringen Mengen Lagerstoff waren schnell aufgebraucht und die dort descidifizierten Papier- und Pappenfabriken drängten um Lieferungen, die an den angesondlosenen Preisen angeleitet werden mußten, so daß viel selbst kleinere Werke veranlaßt sahen durch Dampfbetrieb oder Motorkraft die Erzeugung aufrechtzuerhalten, wodurch sehr erhebliche Mehraufwendungen an Betriebskosten erwachsen. Die in keinem Falle bei den Preisen für Holz- und Zellstoff zum Ausdruck gebracht werden konnten. Das beste Geschäft in dieser Branche machen zurzeit zweifellos die Lieferanten des zur Zellstoffbereitung erforderlichen Rohstoffes, das sind die Waldbesitzer. Die Zellstoffabriken klagen schon lange über die Steigerung der Preise für Fichtenschleifholz. Es ist zweifellos für die nächste Zeit, für die nächsten Abschlüsse gut, daß wir höheren Holzstoffpreisen zu rechnen, denn schon jetzt sind bei Rußland, dem Hauptlieferanten von Fichtenschleifholz, die Preise um [illegible] Kopeken gestiegen. In den süddeutschen Gebieten ist nach den bisherigen Preissteigerungen Fichtenholz im Verhältnis zum Vorjahre sogar um 15—22 Prozent gestiegen. An einen Rückgang der Schleifholzpreise ist gar nicht zu denken wegen des abnormen Bedarfes und der Knappheit der Vorräte an Schleifholz in den heimischen Gebieten. Die deutsche Holzproduktion reicht schon längst nicht mehr aus, den Bedarf an Rohstoffen zur Zellstoffproduktion in Deutschland zu decken.

Technische Notizen.

Kohäsivkitte für die Wachstuchfabrikation. Unter den vielen neuen Trockenstoffen die in der letzten Zeit in den Handel gebracht worden sind, nehmen besonders die Kohäsivkitte das Interesse in Anspruch, da es sich gezeigt hat, daß sie einen weitgehenden Anwendungsbereich fähig und geeignet sind, mancherlei Mängel in der Farben-, Lack- und Farbenindustrie zu beseitigen. Diese neuen Kitte dürften nun auch für spezielle Zwecke der Wachstuchfabrikation bedeutungsvoll werden. Bekanntlich werden zum Kochen der Firnisse für Wachstuch bornsaures Mangan, in letzter Zeit auch niedergeschlagenes borsaures Mangan, in Verbindung mit Bleiacetat oder bleiessaurem Blei angewendet. Einige Fabriken, besonders Lederwachstuchfabriken, benutzen an Stelle des borsauren Mangans und bleiessaures Mangan. Diese Sikkative haben sich für gewöhnliche Zwecke gut bewährt und werden auch dafür ihren Platz in der Fabrikation von dunklen Wachstüchern behalten, sie zeigen jedoch erhebliche Nachteile bei der Herstellung von hellen, speziell weißen Wachstüchern, denn oft fällt der Bleimangankitt so dunkel aus, daß die damit angerührten weißen Farben gelb- oder rotstichig werden. In fast allen Fällen unter dem Einfluß des Mangans nach dunkeln und so ein allmählicher Brauncwerden der weißen Wachstuche bewirken. Um diesen Unbeständigkeiten abzuhelfen, empfiehlt die Firma Dr. Wilhelm Isel in Leipzig, nun die Anwendung von Kohäsivkitten, die dicht und zusammenhängend sind, Firnisse von ausgezeichneter Trockenfähigkeit liefern, die nach etwa 14-tägigem Stehen fast wasserhell werden, also kein Beschmutzen weißer Farben verursachen, hart und dichtes aufdrucken und dabei Nachgilben nicht zur Folge haben.

Eisenbeimischung auf Holz. Um Eisenbeimischung zu vermeiden, kommt es zunächst weniger auf den Lack, als in erster Linie

auf die Art der Lackierung an. Eine Möglichkeit zur Erreichung des gewünschten Zweckes ergibt z. B. folgende Ausführung: Auf dichtem, wenig porösem Holz, das nötigenfalls mit Porenfüller vorbehandelt ist, wird mit sogen. Latinalack von einem geschulten Arbeiter (Holzmaler) mit weicherm Haarpinsel (streicht mit Finger- oder Flicherpinsel mit mehreren Zinken) eine entsprechende zarte Maserung etwa in der Weise angebracht, daß weiße und schwarz gefärbte Streifen nebeneinander herlaufen. Hierauf ist der Untergrund zur Elfenbeinmaserung gut halten, die um so ursprünglicher wird, je geschickter der ausführende Arbeiter ist. Um ihre Bürsten den gewünschten Politurgrad zu geben, werden die später mit einem starren, farblosen Zaponlack überspritzt, was unter Umständen mehrfach zu wiederholen ist. In Amerika soll die oben beschriebene Methode mit recht gutem Erfolg angewendet werden. Die zuletzt ähnliche Holzknopfbranche bringt in neuester Zeit Stücke auf den Markt, die sehr schöne Maserungs- bezw. Marmorierungseffekte zeigen. Sie scheinen in der Art ausgeführt zu sein, daß die matte Seite von Zellulosehäuten mit Patinalacken, wie oben angedeutet, genutzt wurde. Dieses Material benutzt zum Bezug zum Überkoppen von Holzknöpfen in der Weise, daß die polierte unbehandelte Zelluloidseite nach außen kam, während die Lackierte der Holz berührte. Weiß bezw. gelblichweiß gehaltene Muster sehen poliertem Elfenbein nicht unähnlich. Es ist bei entsprechend durchgearbeiteter Technik nicht ausgeschlossen, daß das eben angedeutete Verfahren sich für Bürsten anwenden läßt. (Technische Rundschau.)

Patentliste.

Deutschland.

Anmeldungen.

2d. C. 20560. Verfahren zur Herstellung eines Präparates für die Zwecke der Dedolar und Appretur aus Tragantgummi und stärkehaltigen Stoffen. — P. C. D. Charle in Le Havre, Frankr. — 3. IV. 11.

8h. V. 10084. Verfahren zum Einpressen von Verzierungen in Vulkanfibrepatten mittels Kalandern unter Erwärmung der Platten. — Vulcan-Fibra Import Martin Schmidt in Berlin. — 14. V. 11.

7e. V. 10393 u. 10494. Zerreißhaupparat. — The De Vilbiss Manufacturing Co. in Toledo, Lucas, Ohio. — 5. IX. 11.

1a. P. 29411. Verfahren und Vorrichtung zum Wiedergewinnen von an festen Körpern haftender Trennungsflüssigkeit. — International Hulled Co. in Wilmington. — 2. VIII. 10.

8f. M. 45408. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder-Gleichpressen unter Zuhilfenahme organischer Basen. — Adolf Müller in Berlin. — 29. IX. 11.

12o. P. 30372. Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylchinoxalin (1,3). Zus. zu Pat. 235311. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 11. X. 10.

12i. L. 32825. Verfahren zur Herstellung einer fett- und ölhaltigen trockenden Masse. — Dr. Isaak Lilienfeld in Hamburg. — 30. VI. 11.

38g. T. 16 41. Herstellung von innen gehärteten Spinnhülsen aus Masse aus Leim, Glycerin und pulverförmigen Stoffen. — J. Transdo in Charlottenburg, R. A. Gholmes und K. A. Nuerler in Wiesa i. S. — 29. XI. 07.

39b. P. 23721. Herstellung unlöslicher Mischungen aus Phenolen und Formaldehyd. — Dr. Leitz Pollak in Berlin. — 13. IX. 09.

8f. W. 37[illegible]. Herstellung von Kunstleder-Gleichpressen unter Füllung des Thons des mit Verbindungen der Leichtmetalle getränkten Strumpfes mit Tinthydroxyd. — Dr. Fritz Wirth in Wilmersdorf-Berlin. — 20. VII. 11.

8a. B. 61868. Verfahren zum Veredeln tierischer Fasern. — C. H. Bordelaise Soda in Niederingelheim a. Rh. — 31. XII. 10.

1[illegible]a. P. 32897. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Reinigungen bis für gewerbliche Zwecke genügend rein von Teer und Gelen ist. — P. H. Lusch in Sunderland. — V. St. — 16. VIII. 11.

29a. L. 32485. Vorrichtung zum gleichzeitigen Spinnen und Zwirnen von Kunstfäden in einem Arbeitsgange mittels sich drehender, mit einer Spinnhülse versehenen Hohlspindel. — C. H. Lindemann in Petersdorf i. R. — 16. XI. 11.

29a. P. 25781. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder-Imitaten Substanzen aus Kautschuk, Guttapercha und Balata. — Fritz Hamann in Dresden. — 6. XIII. 10.

8a. T. 16008. Verfahren zum Kleben von Filmen in Kinematographen mittel, wenn gegen den Film in Bildfenster gerichteten Fensters. — J. P. Talda in Sudner. — 1. II. 11.

28b. T. 15839. Abscheidung von festen Kohlenwasserstoffen, wie Paraffin, Ceresin, Ozokerit aus Erdölrückständen und Teeren. — J. Tunna in Rumburg und G. Oberlander in Berlin. — 6. I. 11.

77a. G. 31606. Herstellung von Gelatinelacken mit bei normaler Temperatur weichem oder flüssigem Kern. — Ch. H. Gray in Silvertown, Essex. — 1. XII. 11.

12q. A. 19761. Herstellung von harzartigen, flüssigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — Dr. K. Albert und Dr. L. Baekeland in Amöneburg. — 29. XI. 10.

12n. L. 30348. Verfahren zur Darstellung von wässerigen gelatinösen Lösungen analytischer Zellulose. — Dr. Leonhard Lederer in Salzbach. — 9. VII. 10.

Erteilungen.

22d. 245537. Vorrichtung zum ununterbrochenen Filtrieren, insbesondere von Kollodium und eingedickten Zelluloselösungen. — M. Denis in Mons. — 6. VII. 10.

22h. 245434. Herstellung von Bindemitteln für Pigmentfarben, Kaltleim u. dgl., sowie von lackartigen Produkten aus Haifisch. — Rudolf Lander in Neubeckelsberg. — 6. I. 11.

39a. 245323. Herstellung von dodian Gummiplatten und anderen Hohlkörpern aus Gummi durch Einsaugen in einer Gummiplatte in jede von zwei aneinander entsprechenden Formhälften und darauf folgendes Zusammenpressen der letzteren. — Heinrich Gummiladrikn Akrichslag in Heidelberg. — 1. II. 11.

30b. 246640. Verfahren zum Kaugummiarten aus Kautschuk unter Anwendung von Hitze und Druck. — W. H. Dyatt Pinbury, London, und P. C. Pana, South Croydon, Surrey, Engl. — 25. VI. 09 (27. VI. 08).

44b. 246726. Herstellung eines Kunstwerkes für Schildpatt, Horn. — Rudolf Kranch in Wien. — 20. XII. 10.

12m. 246311. Darstellung von Isoprren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 22. III. 11.

12n. 246242. Darstellung von Epindiarhydrin aus Dichlorhydrin. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M. — 27. XII. 10.

7da. 246815. Herstellung schleifartiger Marierungen auf Kautschuk, Geweben etc. — Otto Wunderlich in Dresden. — 1. IX. 11.

12m. 246668. Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylchinoxalin (1,3). Zus. zu Pat. 235311. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 16. II. 11.

29a. 246401. Spinnspule mit zentralbarem Umfang zur Ausführung des Verfahrens nach D. R. P. 235325. — Rudolf Pauliukewski in Gödlitz. — 16. IX. 11.

29b. 245651. Verfahren zur Herstellung viskoser Lösungen von Analytirzellulose. — Dr. A. Wohl in Danzig. — 14. III. 11.

39a. 246653. Maschine zum Walzen von Gummi, Guttapercha, Balata etc. — Tde Erlind Maxer Syndicate Ltd. und M. M. Dawson in London. — 14. XI. 09.

39b. 246145. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. — Dr. Leon Ullmann in Wien. — 11. I. 10.

37a. 246640. Aus Leisten gebildeter Rahmen oder Haspel zum Trocknen und zur nassen Behandlung von Filmbändern. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 18. VI. 11.

Gebrauchsmuster.

[illegible]. 5041[illegible]. Hilfsschneidwerkzeuge aus Blech, Zelluloid, Lappen u. dgl. — Moritz Berg in Velbert. — 16. III. 12.

Oesterreich.

Aufgehoben.

[illegible]. [illegible]. Verfahren zur Darstellung von Zellulose-Estern aus Phosphorsäure, darin bestehend, daß Zellulose-Estern bezw. Phosphorformiate zur ihrer Lösung und Ausscheidung durch aliphatische Alkohole oder deren Ester oder durch chemische solcher Körper mit Kohlenwasserstoffen ausgefällt werden und diese Niederschläge nach teilweisem oder gänzlicher Entfernung der eingeschlossenen Säure in der für Zelluloid üblichen Weise mit Kampfer oder Kampferersatzstoffen zu festen plastischen Körpern verarbeitet werden. 16. XII. 10. 1. XI. 11.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Darmstadt), Professor Max Bollm (Würzburg), Professor Dr. E. Brennecke (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Dittmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dietzsch (Hirschberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Direktor Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg. Rat Professor Dr. Hartles (Berlin), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pewtowski-Pressadt), Professor Dr. A. Jonghaus (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Lindburg (Stettin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Salda (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. K. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milton, N.-J.)

und weitere Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. Mai 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich 2 mal. Preis für 1/2 Jahr 15 M. E—20 Seiten stark. Bezugspr. Hbjl. 1 M. Deutsche Reichs- Oesterr.-Ung. M. 10. Ausland M. 12. Einzelnummer 40 Pfg. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile, u. Zeugnis 1 M. Beilagen bis 20 M. Expedition, München, Wittelsbacherplatz 1. Bestellungen sowie Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 9

(Nachdruck des Originalartikels ist nicht gestattet.)

Die Herstellung von Leim und Gelatine

Zusammenstellung der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Haken

Mit 8 Figuren.

Der als Klebe-, Binde- und Appreturmittel, sowie zur Herstellung plastischer Massen usw. in erheblichen Mengen verwendete Leim besteht bekanntlich im wesentlichen aus dem Gelatine und dem Chondrin, zwei Bindestoff enthaltenden organischen Verbindungen. Eine besonders durch Farbe, Geruch und Geschmacklosigkeit ausgezeichnete und zum Wasserhärten in der Kälte und zum Appretieren von Strohhüten verwendete Art des Leimes ist die Gelatine.

Die Rohmaterialien für die Gewinnung des Leimes und der Gelatine sind Häute, Leder, Flechsen, Knochen, Knorpel, Knochen und Fischabfälle (Schuppen, Schwimmblasen). Die Fabrikation des Leimes aus diesen Stoffen besteht aus den folgenden Operationen: Zuerst wurden die Stoffe nach entsprechender Reinigung und Trocknung mit Wasser gekocht, hierauf wird die erhaltene Leimlösung geklärt, in Formen und durch Kühlung zum Erstarren gebracht. Endlich wird die erstarrte Gallerte getrocknet. Falls erforderlich wird der Leim während oder nach seiner Herstellung noch einer Bleichung unterzogen und verwendet man hierzu in erster Linie Lauge, Chlor, Kaunhinkohle oder schwefelige Säure.

Zur Herstellung der Gelatine wählt man möglichst reine Knochen oder Hautabfälle und führt die bis zum Erstarrenlassen fertige Masse zwecks Erzeugung gefärbter Gelatien mit geeigneten Farbstoffen.

Im folgenden sei nun ein Ueberblick über die aus der Patentliteratur bekannten Vorschläge betreffend die Vorrichtungen und Vorrichtungen zur Gewinnung und Verarbeitung von Leim und Gelatine gegeben.

In erster Linie betreffen diese Erfindungen die Verarbeitung von Knochen. So dämpfte Franz Knetz und verwendete H. Ohlert in Kowno (Rußland) die Knochen, worauf er sie in einem Dampfkessel mit Einhängetopfen zwecks Extraktion des Leimes mit Wasser erhitzte (D. R. P. Patent Nr. 19479). In einem und demselben Apparat trocknete, entfettete und zerrieb H. Hirschler in Plagwitz-Leipzig die Knochen zu Leim, während sie konstant hierbei den Vakuum anwendete (D. R. P. Patent Nr. 19588).

Die zur Entleimung bestimmten Knochen oder Knochenteile reinigt Th. Beilleer in Ohlau (Schl.) auf trockenem Wege dadurch von den ihnen anhaftenden leicht fallenden Substanzen (Fleischresten, Hautresten usw.) und dem Sand, daß er sie in mit Oeffnungen versehene und an den Enden abgeschlossene rotierende Trommeln einbringt und darin 1—3 Stunden beläßt (D. R. P. Patent Nr. 30565).

Hier ist noch das Verfahren von Fritz Hallini in Kannan bei Brünn zu gedenken, der Knochen, Lederabfälle u. dgl. mit der Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf als Lösungsmittel einem kräftigen Vakuum aussetzt. Dadurch soll der Hauptteil des Leimes in Form eines hochwertigen Produktes der Rest dagegen als ein dem üblichen Handelsprodukt ähnlicher Material gewonnen werden (Deutsches Reichspatent Nr. 40655).

Eine können ohne gleichzeitig intensiveren Wirkung die zur Umwandlung des Collagens in Leim erforderlichen Temperatur setzt Dr. Conway Fitz von Greenwald in Berlin-Halensee die Knochen aus und extrahiert den so gebildeten Leim in besonderer schonender Weise. Zu diesem Zwecke werden die Knochen während einer kurzen Zeit (10 Min.) bei hohem Druck (2½—3 Atm.) gedämpft, dann aber durch sofortige Einkühlung des Apparates unter gleichzeitigem Zuströmen von Dampf sehr rasch auf die bei der gebildeten Leim nicht mehr schädliche niedere Temperatur gebracht (D. R. P. Patent Nr. 242150, britisches Patent Nr. 12566/1911, französ. Patent Nr. 430016).

Mit kaltem Wasser entleimen E. Brigmann in Ohlau i. Schl. und Th. Bullinni in Berlin die flüchtigen Fettextraktionsmittel (Benzin) und Blut oder andere enthaltende Verunreinigungen aus hinzugehenden Stoffen wie Knochen, indem sie Wasser in die Extraktionsbehälter einströmen lassen. Es werden durch das Wasser die Lösemittel (für das Fett) verdrängt, ohne daß dabei Leim in Lösung geht (D. R. P. Patent Nr. 165245).

Aus Knochen, Häuten, Lederabfällen und dergl. gewinnen Louis Brillem in Berlin Gelatine, Leim und Fett nach Anwendung einer durch Dampf erhitzten Wasserbehälter mit Wasser (britisches Patent Nr. 951/1892, amerikanisches Patent Nr. 501759).

Eine Gelatine wollen William Cormack und James Grey Flowden Lowson in Midlothian

(Schottl.) dadurch erzielen, daß sie das Leimgut in einer Zentrifuge der Wirkung heißen Wassers oder Dampf unterwerfen und die sich lösende Gelatine beständig und ohne längere Erhitzung abziehen, bevor sie durch Reibung an dem Leimgut Gewebeteile aufnehmen und sich färben kann (D. R.-Patent Nr. 145021, österreichisches Patent Nr. 15128, britisches Patent Nr. 20809/1903).

Die Gewinnung fettfreier Leimbrühe ist das Ziel des D. R.-Patentes Nr. 211574, gemäß welchem bei Anwendung zweier miteinander kommunizierender Behälter eine Annäherung des Leimgutes mit Dampf, die Flüssigkeit zwischen den beiden Behältern eventuell gleichzeitige Erwärmung bewirkt und bei bewegt wird, wobei das Abfließen des Fettes abwechselnd von dem einen oder anderen Behälter erfolgt (Aktien-Gesellschaft Anhaltische Kunstleim & Elbe bei Bernburg und Wenner Schmidt in Darmstadt).

Aus Fischabfälle gewinnt Reginald Haddan in London Gelatine und Leim und zwar in seinem Zweck. Zu diesem Zwecke erhitzt er die genannten Materialien in Wasser auf etwa 100° C. trennt das sich ausscheidende Öl von der Flüssigkeit und dampft letztere bis zur Dicke ein, worauf er ein trocknet (britisches Patent Nr. 21467 und 21468/1900). Später schlug Herbert John Haddan vor, die Materialien in einem geschlossenen Gefäß unter Druck zu erhitzen (britisches Patent Nr. 24604/1901).

Ferner ist hier das dem gleichen Zwecke dienende Verfahren von Eugene R. Edson in Cleveland (Ohio) zu nennen, bei dem die leeren Fischhautabfälle gereinigt, zerkleinert und mit reinem, am besten destilliertem Wasser bei 100° C. extrahiert werden. Die erhaltenen Gelatinelösungen werden filtriert und dann durch Kühlung zum Erstarren gebracht. Die erstarrte Masse wird in dünne Tafeln übergeführt und bei niedriger Temperatur von dem noch darin befindlichen Wasser befreit (amerikanisches Patent Nr. 662402).

Aus Fischhäuten und anderen Fischabfällen gewinnt Eugene R. Edson in Cleveland (Ohio) Gelatine in der Weise, daß er diese Produkte mit Wasser mehrere Stunden lang erhitzt, die Öl und Gelatine enthaltende Flüssigkeit abzieht, worauf er die Masse von neuem mit Wasser unter Zerkleinerung behandelt und von neuem die Flüssigkeit abzieht (amerikanisches Patent Nr. 662405).

Mit Chromsäure arbeiten die folgenden Verfahren.

Hausenblasenersatz, Gelatine und Leim erhält C. A. Schlettström in Stockholm in der Weise, daß er Fische oder Fischabfälle mit Wasser vorlegt, hierauf in einer Lösung von Chromsäure (85 g auf 25—30 l Wasser) während 3—4 Stunden einlegt, abspült und endlich mit einer Kaliumpermanganatlösung (5 g auf 25—30 l Wasser) behandelt. Hierauf werden die so präparierten Ausgangsmaterialien der Einwirkung von salpetrigsauren Gasen (erzeugt durch Erwärmen von 300—400 g Salpetersäure und je 40 kg Rohmaterial) ausgesetzt, abgespült und die zur Hausenblasenersatzgelatine bestimmten Teile werden endlich in äußeren Häutchen bestreut, bei schwacher Hitze getrocknet und gepreßt.

Die zur Herstellung von Gelatine und Leim bestimmten Teile werden 10—12 Stunden lang mit 40 bis 50° C. ausgesetzt, dadurch gelöst und durch ein Sieb hindurchgepreßt. Nach einigen Stunden trocknet man die Masse. An Stelle der salpetrigsauren Säure kann man auch mehrwertigsaure Gase (erzeugt durch Verbrennen von je 200 g Schwefel mit je 40 kg Rohmaterial) zur Behandlung der Rohmaterialien benutzen (D. R.-Patent Nr. 6705.)

A. J. Heet in Paris konservierte die zur Fabrikation von Gelatine und Leim bestimmte Rohmaterial (Lederschnitzel, Kopf- und Fußteile, Knorpel, Sehnen, Nervenmassen und Schabemassen aus den Gerbereien) mit einer wässerigen Aluminiumchloridlösung von 2,5 bis 5° Bé. unter Mazerieren 24 Stunden lang. Die in Haufen aufbewahrten Materialien gelangen direkt zum Sieden in die Kessel (D. R.-Patent Nr. 19211).

Zur Herstellung von Leimgrundstoff aus tierischen Abfällen, besonders solchen der Lohgerberei behandelte Th. P. Milligan in South Orange (New Jersey, V. St. A.) diese Abfälle zuerst nach der üblichen Reinigung mit Wasser in einem Heißwasser- oder Dampfbade trocknete sie kurzzeitig und tränkte die trockenen Abfälle in ein heißes Alkalibad, worauf er durch ein Alaunbad eine Neutralisation des Alkalis und eine Erhärtung der Abfälle herbeiführte, die so behandelten Abfälle sind nach der Trocknung zum Leimkochen direkt verwendbar (D. R.-Patent Nr. 44289).

Ammoniak unter Druck verwendete F. Brauer in Lüneburg zum Extraktion von Gerbstoff aus Leder und Vorbereitung des letzteren zur Leimgewinnung (D. R.-Patent Nr. 103981, britisches Patent Nr. 10408/1899).

Ammoniak dient Dr. M. Siegfried in Leipzig zum Reinigen von Knochen für die Leimfabrikation und zwar verwendet der Genannte das Ammoniak in verdünnter wässeriger Lösung (D. R.-Patent Nr. 177625).

Aus Leimschnitzeln (von trockenen Abfällen oder ganzen Knochen) gewinnen R. Nitschke und A. Wiegand in Nordhausen den Leim dadurch, daß sie die ersteren im geschlossenen Gefäß mit Ammoniak erhitzten, aus der so erhaltenen Lösung das Ammoniak im lufterdünnten Raum zum größten Teil abdestillierten und sodann den Leim mittels Salzen (Natriumsulfat, Magnesiumsulfat) abscheiden (D. R.-Patent Nr. 100065).

O. Scheeldel in Nürnberg mazeriert die Knochen oder sonstigen leimgebenden Substanzen für die Leimfabrikation. Indem er die zerkleinerten Rohmaterialien mit Lösungen Sauerstoff abgebender Verbindungen (chromsaurer Salze, Bariumsuperoxyd, Natriumsuperoxyd) und mit Sauerstoff in Gasform, wässeriger Lösung oder in statu nascendi behandelt. Vorher oder nachher werden die Stoffe mit schwefliger Säure in irgendeiner Form ohne oder mit Hochdruck bei Luftleere behandelt und der löslich gemachte phosphorsaure Kalk wird mit einer Säure extrahiert (D. R.-Patent Nr. 161239, österreichisches Patent Nr. 26952, französisches Patent Nr. 334371).

Es folgen nunmehr die Verfahren von Dr. H. Hirbert und der Berlinchen Akt.-Ges. für chemische und landwirtschaftliche chemische Fabrikation in Henfeld zur Gewinnung von Leim aus Knochen.

Gemäß dem D. R.-Patent Nr. 169997 (österreichisches Patent Nr. 26354, britisches Patent Nr. 27425/1904, französisches Patent Nr. 349045 und Nr. 6527 [Zus. zu Nr. 324412]) werden die Knochen in Mehlform vor der Leimextraktion mit Wasser ausgelaugt, um die in den Knochen enthaltenen Fäulnisprodukte oder sonstige stickstoffhaltige oder eiweißartige Stoffe Basen oder Salz organischer und anorganischer Natur zu entfernen. Weiterhin nimmt man die Genannten eine fast abzuhaltende Bleichung und Gelatinebrühe aus den Knochen in der Weise, daß beim Kochen die Knochenschwellungsmittel oder irgendeines geeigneten Bleichmittel (Bisulfite, Hydrosulfite, Wasserstoff in statu nascendi, Wasserstoffsuperoxyd) so das in Mehlform gebrachte Knochenmaterial dem Verbrauch entsprechend allmählich unter Umrühren eingeleitet oder eingebracht wird (D. R.-Patent Nr. 167276, österreichisches Patent Nr. 27231, britisches Patent Nr. 13682/1903, französisches Patent Nr. 324432, amerikanisches Patent Nr. 834806). Ferner wenden die genannten Erfinder auch die genannten Bleichmittel derart an, daß

Digitized by Google

sie das gepulverte Knochengut vor der Extraktion oder Mazeration kurze Zeit unter Umrühren damit behandelte (D. R.-Patent Nr. 172169, österreichisches Patent Nr. 27109, finnländisches Zusatzpatent Nr. 6559 [zu Patent Nr. 324432]).

Hier ist auch das Verfahren von J. Grillo in Neumühl-Hamborn und Dr. M. Schroeder in Düsseldorf zu gedenken, gemäß welchem schwefelige Säure den Knochen zwecks Zerkleinerung, die letzterem zugeführt wird (D. R.-Patent Nr. 79754, britisches Patent Nr. 21795/1895, amerik. Patent Nr. 518984).

Ebenfalls schwefelige Säure wendet E. R. Hewitt in New-York an und zwar geht er methodisch mit wässrigen Lösungen dieser Säure nach und nach vor (amerikanisches Patent Nr. 783784). Bei der Anwendung derartiger Lösungen wenden die Rhenanische Patent-Leim- und Gelatine-Industrie G. m. b. H. in Hamborn und Dr. R. Arens in Marxloh gewöhnliche Temperatur und Druck an (D. R. Patent Nr. 144398, französisches Patent Nr. 327234, britisches Patent Nr. 27053/1902, amerikanisches Patent Nr. 721852, österreich. Patent Nr. 13255).

E. R. Hewitt in New-York läßt auf Häute einen kalten Kalkumphosphat und -sulfit enthaltenden Lösung von schwefliger Säure wirken, löst die Häute und leitet aus der Lösung die beiden Salze, wodurch eine Klärung der Leimlösung erhalten wird (amerikan. Patent Nr. 748866).

Gelatine, Fett und ähnliche Substanzen gewinnt George Fry in London aus Knochen, Häuten, Fischen und ähnlichen animalischen Stoffen, indem er diese Materialien unter einem 8 Atm. nicht übersteigenden Druck in einer Lösung, die normale oder saure schwefligsaure Salze der Magnesia, der Kalks, des Natrons oder Kalis enthält, kochte (D. R.-Patent Nr. 28326).

Mit Salzsäure wirkt J. R. Hunter in Philadelphia auf die Knochen ein und wäscht ein Gemenge mit Seife aus (britisches Patent Nr. 2441/1905).

Gleichzeitig Salzsäure (oder ihr Chlorid) und schweflige Säure bringt H. Hilbert in Heufeld auf die Knochen zur Einwirkung (britisches Patent Nr. 16042/1902, österreichisches Patent Nr. 757658, österreichisches Patent Nr. 19351).

Gleichfalls die beiden genannten Säuren zusammen mit Phosphorsäure oder schweflige Säure allein lassen L. Ch. E. Fournieux und J. A. Boiseliere in Alexandrien auf die Knochen einwirken und erzielen auf diese Weise beim Umrühren ein reines Ossein (französisches Patent Nr. 337598, britisches Patent Nr. 8788/1904).

Phosphorsäure und hierauf schweflige Säure benutzt Th. Lomas in South Doe (Engl.) zur Behandlung von Knochenmehl, wodurch lösliche Phosphate entstehen (britisches Patent Nr. 9611/1900).

Um die bei der Verarbeitung von Knochen auf Leim benutzte Salzsäure wieder brauchbar zu machen, fällte die Société Coignet Père et fils et Cie in Paris aus der Lösung der mineralischen Knochenmasse mit Salzsäure den Kalk ganz oder teilweise mit Schwefelsäure aus und benutzte die verbleibende Lösung zum Aufschließen neuer Knochenmengen. Zuletzt verdampfte sie auch die Lösung und kondensierte die dabei entwickelnde Salzsäure (D. R.-Patent Nr. 16506).

Grießförmig zerkleinerte Knochen oder die bei der Knochenschrotfabrikation abfallenden Abfälle verarbeiteten Dr. Hagen und F. Sulzmann in Frankfurt dadurch auf Leim, daß sie das Material mit einer wässrigen Lösung einer organischen Säure (zum Beispiel Oxalsäure) einmischten auf Haufen schaufelten und die Ruhe und freiwilligen Erhitzung überließen. Hierauf füllten sie die so behandelte Masse in einen mit einer Wasserbrause und einem sehr feinen Siebboden und feinen Siebdampfraum versehenen, zylindrisch gebauten Leimdämpfer und dämpften sie bei offenem Ventil mit Dampf eine Zeitlang je nach Beschaffenheit und Alter des Materials an. Auf diese Weise werden die noch vorhandenen ammoniakalischen Verbindungen zerstört und ausgetrieben, worauf der Dämpfer geschlossen und mit Dampf von 2—3 Atm. gegeben wird. Nach einiger Zeit wird der Druck durch Oeffnen des Dampfventiles aufgehoben und in Intervallen so viel kochendes Wasser eingepumpt, als zur Lösung des vollständig durch Dampf und Mazerationsmittel in Gallerte umgewandelten Knochengewebes notwendig ist. Nach einer Stunde (unter Luftdruck von 1 Atm.) drückt man die konzentrierte Leimlösung (von 25—30% Trockengehalt) unter allmählich verstärktem Druck in eine mit einem kupfernen Schlangenkochrohr versehene Holzpfanne, woselbst sie in kurzer Zeit weiter konzentriert werden kann (D. R.-Patent Nr. 162226).

Reinen und leichtflüssigen Leim oder ebensolche Gelatine gewinnt man nach C. Th. Seiterberg in Stockholm aus gekalkten Häuten oder Knorpeln in der Weise, daß man zunächst einen Teil der Kalkes mit einer neutralen Lösung neutralisiert, worauf man ein Aluminiumsalz (Sulfat, Chlorid, Acetat, Alaun) in solcher Menge verwendet, daß beim Kochen eine neutrale oder alkalische Leim- oder Gelatinelösung entsteht (amerikanisches Patent Nr. 659261).

Ferner werden nach dem Vorschlage der Société Boucefoy und Winder Hasenfelle zwecks Gewinnung von Leim erst mit viel Wasser, dann mit einer kochenden Sodalösung gewaschen, hierauf in heiße Kammern gebracht und schließlich mit Wasser in Autoklaven gekocht. Nach dem Filtrieren über ein Bariumchloridfilter wird der Extrakt mit Bleiessig geklärt (französisches Patent Nr. 402775).

In rascher und billiger Weise soll nach der Erfindung von Lorenz Deiner in Moosbach Leim und Fett aus Knochen dadurch gewonnen werden, daß man die zerkleinerten Knochen in der Dampfvorrichtung mehrmals mäßiert, wobei die flüchtigen Ammoniakverbindungen durch Erhitzen im luftverdünnten Raum entfernt, kondensiert dann die Knochen dampft, die sich bildende Leimbrühe filtriert, das Fett in heißflüssigem Zustande abzieht und schließlich die Knochen wäscht und trocknet. Während der ganzen Behandlung werden die Knochen nicht angelegt, wodurch an Arbeitslohn gespart, Fett in gleicher Reinheit und gleichem Wert als durch Benzinextraktion und Leim in bester Qualität gewonnen wird, ohne daß die Gefahr der üblichen Leimherstellung auftritt. Die hierzu notwendige Vorrichtung besteht aus einem Dampfkessel mit Siebboden, einem darunter angeordneten Verdampfer mit zwischen ihm und dem Kessel angeordnetem Filter. Oben besitzt der Kessel ein Rohr mit Dampfstrahlsauger und Wasserzuleitung und oben leere im Kessel ist ein Berieselungsrohr mit Wasser und Dampfzuleitungsrohr. Ferner ist ein Umlaufrohr mit Dampfstrahlwasserheber derart an den Kessel angeschlossen, daß mittels geeigneter Hähne Wasser oder Dampf oben in den Kessel eingeleitet, Dampf im Verdampfer erzeugt und aus dem Kessel abgesenkt, Wasser durch den Kessel und Verdampfer in Umlauf gesetzt und der gewonnene Leim und das Fett abgezapft werden können (D. R.-Patent Nr. 216487, britisches Patent Nr. 10616/1909).

Dr. W. Sedlitzki in Petersburg strebt die Gewinnung von Leim aus Zusatz von Mineralsäure- oder Mineralsalzlösungen zu den durch Kochen in entkalkenden (Knorpel-) Masse an. Vorher entfernt er die Beimengungen vor der Gelatinierung mit verdünnter Aetzkalilauge. Erst dann kocht er die Masse kurze Zeit mit einer verdünnten Lösung der genannten Säuren und salzt nachher den Leimstoff aus der saueren Lösung aus (D. R.-Patent Nr. 168872, britisches Patent Nr. 4570/1906, französisches Patent Nr. 358859). (Forts. folgt.)

Schellackersatzmittel

Von E. J. Fränkel

(Schluß.)

Harzhaltige Rückstände, die außerdem noch Seife und Schmutzstoffe außer anderen Stoffen, wie Eiweiß- und Schleimbestandteile enthalten, entstehen bei der Raffination der Kornrönöle mittels Laugen. Die Trennung der Nichtfettstoffe von dem Fett gelingt nach dem Verfahren von Dr. H. Loeschcke in Hannover gemäß D. R. P. 220582, indem der betreffende Raffinierrückstand in alkalischer Lösung oxydiert wird, wodurch die Nichtfettstoffe ihre Fettlöslichkeit verlieren und dabei in schellackartige Substanzen gut verwertbare Produkte übergeführt werden. Als Oxydationsmittel können dienen Sauerstoff abgebende Körper oder auch Sauerstoffsubstrate. Das Verfahren wird folgendermaßen ausgeführt: Der alkalisch gemachte Raffinierrückstand wird zuerst, event. nach vorheriger Verdünnung mit Wasser, z. B. mit Wasserstoffperoxyd oxydiert, bis die Masse eine rostrote Farbe angenommen hat. Alsdann erfolgt nun Zusatz von Säure bis zur starken Ansäuerung, wobei sich die Trennung des saueren Wassers von einer pulverförmigen oder fettigen Masse vollzieht. Diese Schicht wird abgehoben und in bekannter Weise mit einem Fettlösungsmittel extrahiert. Es hinterbleibt nun eine amorphe, harzartige Masse von schellackartigen Eigenschaften, welche für viele Zwecke an Stelle von echtem Schellack benutzt werden kann. Das Lösungsmittel läßt sich durch Destillation wiedergewinnen.

Die vierte Gruppe schließt eine Reihe von Schellackersatzstoffen ein, die allgemein unter dem Namen synthetische Harze bekannt sind. Ob diese Bezeichnung bereits gerechtfertigt ist, möge zur Zeit noch dahingestellt bleiben, da man von einer eigentlichen Synthese noch nicht sprechen kann, indem die Konstitution der Einzelbestandteile der Harze noch ziemlich unerforscht ist. Daß sich jedoch auch im Pflanzenkörper bei der Bildung mancher Harze ähnliche Reaktionen wie bei der Darstellung der synthetischen Harze vollziehen können, erscheint durchaus nicht ausgeschlossen, da Aldehyde z. B. im Pflanzenkörper entstehen, und auch Phenolderivate, wie ein solches das Tannin darstellt, im Pflanzenorganismus fast stets vorhanden sind.

Die synthetischen Harze besitzen nun wesentlich andere Zusammensetzung als die Naturharze. Erstere stellen meist kondensierte Produkte von Phenolen, aromatischen Alkoholen etc. mit Aldehyden dar, letztere bestehen hauptsächlich aus freien Harzsäuren, Harzsäureestern und anderen Verbindungen von Harzsäuren. Die synthetischen Harze bilden sich bei vielen organischen chemischen Prozessen, besonders, wenn Aldehyde mit Phenolkörpern reagieren. Obgleich diese Reaktion für die Bildung jener Produkte sehr einfach erscheint, so sind die Reaktionsprodukte doch in vielen Hinsicht von einander recht verschieden. Da zur Erzeugung der harzartigen Kondensationsprodukte gewisse Kondensationsmittel erforderlich sind und diese allenfalls verschieden, sauer, alkalisch oder neutral sein können, so wird auch das entstehende künstliche Harz je nach der Art und Menge des Kondensationsmittels, aber auch nach der bei der Reaktion angewandten Temperatur von wechselnder Beschaffenheit sein. Viele von den synthetischen Harzen sind wenig beständig, die sie durch bestimmte Einflüsse, z. B. des Lichtes und der Wärme wieder in ihre Komponenten zerfallen. Am beständigsten ist der sogen. Bakelit, ein von Dr. H. Baekeland aus durch Kondensieren von Phenolen mit Formaldehyd nach besonderem Verfahren erzeugten indifferentes Material, welches durch seine Unlöslichkeit in allen bekannten Lösungsmitteln, große Härte sowie seine Unangreifbarkeit durch fast alle Stoffe, auch durch reine Unschmelzbarkeit ausgezeichnet ist.

Die synthetischen Harze können in zwei Klassen eingeteilt werden: in solche, die in Alkohol, Azeton usw. löslich sind und schellackartigen Charakter besitzen, beim Erhitzen schmelzen und beim Abkühlen wieder erhärten, und in solche, welche in Alkohol und anderen Lösungsmitteln völlig unlöslich und unschmelzbar sind. Nachstehend sollen die wichtigsten Vertreter der ersten Klasse, bzw. die Herstellungsverfahren jener Produkte kurz betrachtet werden.

Aus der Reihe der Verfahren, die sich saurer Kondensationsmittel bei der Reaktion bedienen, ist zunächst das L. Blumer in Zwicken durch D. R. P. 172877 geschützte Verfahren hervorzuheben. Nach diesem sind den schellackähnlichen Produkte gewonnen, indem organische Oxysäuren, hauptsächlich Weinsäure, mit einer Lösung eines Formaldehyds in einem doppelwandigen, mit Kühlschlange versehenen Gefäße vermischt werden, sodann der Zusatz einer Phenols, z. B. Karbolsäure oder α-Naphthol erfolgt. Der Inhalt des Gefäßes wird hierauf bis zum lebhaften Kochen erhitzt, wobei sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine harzartige Masse bildet, die abgehoben, in heißem Wasser gebracht und von etwa anhängendem Phenol oder Formaldehyd durch Kochen mit wenig Ammoniak befreit wird. Die noch flüssige Masse wird danach durch Ausgießen in kaltes Wasser zum Erstarren gebracht. Bei Verwendung von α-Naphthol schmilzt das Produkt nicht mehr unter Wasser, es wird daher in Form einer Pulvers gereinigt. Das gewonnene Kondensationsprodukt ist in Alkohol, Aether und Terpentinöl leicht löslich und wird zur Erzeugung von Polituren empfohlen. Nach einem anderen Patent von L. Blumer, D. R.-P. 217560 wird das aus Phenolen und Formaldehyd entstandene Kondensationsprodukt in saurer oder alkalischer Lösung mit Permanganaten oder Persulfaten oxydiert, wodurch geruchlose und gegen Licht und Luft unempfindliche Produkte gebildet werden, welche sich wie natürlicher Schellack verhalten und für Polituren und Lackanstriche besonders gut geeignet sein sollen.

Um hellfarbige Kondensationsprodukte aus Phenolen zu gewinnen, schlägt L. Sarason in Berlin vor nach D. R. P. 219578 schweflige Säure als Kondensationsmittel zu verwenden. Es wird z. B. 1 kg krystallisiertes Phenol mit 1 kg Formaldehydlösung von 40% versetzt und in dieses, auf dem Wasserbade zu erwärmen, in Gemisch schweflige Säure eingeleitet, bis die Reaktion beginnt. Das Endprodukt dieses ist in den meisten flüchtigen Lösungsmitteln, aber auch in Aetzalkalien leicht löslich und kann durch Auswaschen usw. gereinigt werden.

Ein weiteres Verfahren, bei welchem eine Säure als Kondensationsmittel, außerdem aber noch nur mehrwertiger aliphatischer Alkohol benutzt wird, erhielt die Gesellschaft „Les Produits Chimiques de Cornny Ltd." in Paris durch D. R. P. 210812 geschützt. Die Ausführung des Verfahrens geschieht wie folgt: 200 kg Glyzerin werden mit 200 kg Formaldehyd und 30—40 kg Salzsäure von etwa 22° Bé zum gelinden Sieden erhitzt. Nach etwa zweistündigem Einwirken und darauf erfolgter Abkühlung mit etwa 80° C werden etwa 200 kg reines Phenol hinzugefügt. Die Flüssigkeit gerät hierdurch ohne besondere Wärmezufuhr ins Sieden und es schwimmt auf ihr ein dickes Öl auf der Oberfläche derselben ab. Letzteres wird abgezogen, mit siedendem Wasser gewaschen und hierauf getrocknet.

Digitized by Google

Durch Erhitzen des Oeles auf 150° C bildet sich ein Produkt, welches nach dem Erkalten die Beschaffenheit eines harten, glänzenden Harzes annimmt und als Ersatz für natürliche Harze geeignet ist. Von den aliphatischen Alkoholen, sowie von Azeton, Essigester usw. wird es gelöst, nicht aber von fetten Oelen, Terpentinöl und Tetrachlorkohlenstoff. Das bei der Herstellung dieses Harzprodukts in den Waschflüssigkeiten enthaltene Glyzerin kann wiedergewonnen und verwendet werden. Werden dem Harzerzeugnis Wachsarten vor dem Gießen der Masse zugesetzt, so entsteht ein schellackähnliches Produkt.

Mit alkalischen Kondensationsmitteln arbeitet D. R. P. 206 904 von L. Blumer. Nach dieser Patentschrift wird ein vollkommen geruchloses, helles und sehr hartes Harz, welches für die Lackindustrie brauchbar ist, dadurch gewonnen, daß reines o-Kresol mit Formaldehyd bei Gegenwart von Alkali in der Wärme kondensiert wird. Die Ausgangsstoffe werden etwa zwei Stunden möglichst unter Luftabschluß gekocht, hierauf wird das Harz durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, alsdann gut ausgewaschen und getrocknet. Das entstehende Material ist leicht in Alkohol, Azeton und Aether löslich, schwer oder nicht löslich hingegen in Kohlenwasserstoffen.

Die Gewinnung harzähnlicher, in Alkohol leicht löslicher Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd geschieht nach den Angaben des D. R. P. 219269 der Firma Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., in folgender Weise: 500 Gewichtsteile Kresolgemisch (hauptsächlich Kresol), 370 Teile Formaldehyd und 10 Teile Ammoniumchlorid werden in einem Destillationsgefäß bis zur Abscheidung eines terpenähnlichen Oeles zum Sieden erhitzt, dann wird Wasserdampf durch das Produkt geleitet, wodurch unverbundener Formaldehyd und Kresol entfernt werden und hierauf nach erneutem Zusatz von 10 Teilen Ammoniumchlorid weiter destilliert, bis eine Probe des Reaktionsproduktes beim Eingießen in kaltes Wasser erstarrt. An Stelle des Wasserdampfes kann auch Toluoldampf durch das Reaktionsgemisch geblasen werden, bis sich jenes zu trüben beginnt. Auf diese Weise entstehen durchsichtige, farblose, in Alkohol, Aceton und Natriumhydrat leicht, in Aether, Azetylentetrachlorid und fetten Oelen schwer, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Terpentinöl und Sodalösung unlösliche Harzkörper. Nach dem Zusatzpatent, D. R. P. 219728, werden 500 Teile reines o-Kresol in eine heiße Lösung von 25 Teilen Ammoniumchlorid in 400 Teilen Formaldehydlösung eingetragen, worauf das Gemisch mehrere Stunden unter Durchleiten von Wasserdampf erhitzt wird, bis eine weiche, zähe Masse entstanden ist. Alsdann wird der Dampf abgestellt und das Produkt so lange im Vakuum auf 140° erhitzt, bis eine Probe das Erstarren der Masse zu einem klaren Harz erkennen läßt.

Eigenartig ist die Herstellung eines Schellackersatzmittels nach E. Noe gemäß D. R. P. 237743. Nach diesem wird zunächst ein Gemisch aus gereinigtem weißen Phenol und mit verdünnter Salpetersäure behandelter Stärke verkocht. Die erhaltene Lösung wird nun unter Zusatz von Stearin, Harz, Formaldehyd und Mineralsäure eingedickt. Es sollen auf 10 kg geschmolzenen heißen Phenols (von ca. 95%) 7 kg mit Wasser stark verdünnter eingekochter Stärke, welcher vorher 7 g verdünnte Salpetersäure in der Hitze zugesetzt worden sind, kommen. Ist nach dem Verkochen völlige Lösung eingetreten, so erfolgt noch ein Zusatz von 4—5% Stearin und etwa 6% eines gelösten Harzes. In die noch heiße Lösung wurden hierauf 6 kg Formaldehydlösung von 40% und 3—4% einer Salzsäure von 20° Bé vorsichtig eingetragen. Das Ganze wird nun noch etwa 10 Minuten weiter erhitzt, bis die Lösung sich verdickt hat, wobei die Flüssigkeit gerührt werden muß. Nach dem Erkalten wird das ungebundene Wasser entfernt, das Endprodukt gemahlen, unter Zusatz von Ammoniak zum Waschwasser gut ausgewaschen und alsdann getrocknet. Das erhaltene Material soll für Politurzwecke infolge seiner Billigkeit und Ergiebigkeit besonders geeignet sein.

Der 5. Gruppe der Schellackersatzmittel gehören nur wenige Vertreter an. Sie bilden Kondensationsprodukte, die aus den bei der trockenen Destillation von organischen Stoffen (Harzen, Holz, Mineralöl) auftretenden flüssigen oder gasförmigen Produkten auf verschiedene Weise entstehen.

Nach G. Orlow, D. R. P. 191011, können z. B. harzartige, zur Herstellung von Lacken, Firnissen geeignete Stoffe dadurch gewonnen werden, daß Terpentinöl oder Kienöl mit Formaldehyd in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure behandelt, das Gemisch alsdann mit Ammoniak neutralisiert, vom entstandenen Ammoniumsulfat getrennt und darauf mit wässerigem Ammoniak erhitzt wird. Das hierbei gewonnene Harz ist nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser und Trocknen bei 70—80° von gelbbrauner Farbe und in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Xylol mit gelblicher Farbe löslich. Durch Erhitzen bis auf 290° C soll die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes verbessert werden.

Aus Harzölen, den Destillationsprodukten des Kolophoniums, will H. Mellan ein schellackartiges Harz in folgender Weise gewinnen. Zunächst wird Harzöl durch Behandeln mit Schwefelsäure in Sulfonsäuren übergeführt, die nach dem Auswaschen der freien anhängenden Schwefelsäure, mit einem Alkali neutralisiert, wasserlösliche sulfonsaure Salze bilden. Nach dem Auskochen mit Wasser werden diese von einem aufschwimmenden Oel befreit und durch Hinzufügen eines Erdalkalisalzes oder eines Metallsalzes zersetzt. Hierdurch werden sogleich gummierige, weiße, durchscheinende Massen ausgeschieden, die nach dem Trocknen bei 125 bis 130° C schmelzen, in heißem Wasser leichter als in heißem, in Alkohol und anderen Lösungsmitteln löslich und vom spezif. Gewicht 1,07—1,1 sind. In geeigneten Lösungsmitteln aufgelöst, ergeben diese Produkte Firnisse, die sehr glänzende Ueberzüge bilden.

Interessant ist die Bildung harzartiger Kondensationsprodukte aus den bei der trockenen Destillation von Holz nachträglich entstehenden entteerten oder nicht entteerten Gasen und Dämpfen nach D. R.-P. 234806 von Pagan Camus & Cie. und P. Bardy in Paris. Die gas- oder dampfförmigen Destillationsprodukte werden zuerst bei 250° C in innige Berührung miteinander gebracht, hierauf mit alkalisch reagierenden Gasen oder Dämpfen gemischt und in Kalkmilch eingeleitet. An Stelle dieser können auch Lösungen der Aetzalkalien und kohlensauren Alkalien zur Verwendung gelangen. Durch Neutralisieren bis zur schwach sauren Reaktion mit geeigneten Säuren, z. B. den in den Destillationsgasen enthaltenen, werden die Kondensationsprodukte aus der Lösung abgeschieden und durch Trocknen von anhängendem Wasser befreit. Sie sind in Methylalkohol und Ketonen löslich, etwas weniger löslich in anderen Alkoholen, und können ohne weitere Behandlung als Ersatzmittel für Harze gebraucht werden.

Ueber die Zusammensetzung der im Handel verbreiteten zahlreichen Schellackersatzmittel oder Kunstschellacke, deren Namen z. B. Grenzschellack, Rubinumschellack, Zanzaschellack, Dienaschellack, Schellaksuse, Deanrin, Trepteel, Lac sind, ist bisher nahezu nichts bekannt geworden. Viele der genannten Surrogate werden nach dem einen oder anderen vorstehend angeführten Herstellungsverfahren gewonnen; in manchen läßt sich die Gegenwart von Phenolen auf chemischem Wege fest-

Digitized by Google

nellee einelee Sortee gebee ihree Phenolgehalt bereits beim Schmelzen oder Erhitzee mit Oelee eew deutlich zu erkennen

Gne nrteehnlleeh etscheiet in dunkelbraunen Stieken, die eehwnnh phenolartig riehen eed te Alkohol voe 95% leicht löslinh nnd Dinse Lösungee heiern zwer glänzende Unhrzüge, nrwnnnn sich nbet coeh each vielnn Steedee ein zu mtieh hlebnnd Der Kuhlnenrechelleeh besitzt das gleiche Verhaltee bezüglich seinn Löslichkeit, trocheet ole Aestrich oelgetragen ziemhleh rasch, bildet ebet spröde deteh mechenische Eieflüsse leicht zerstörbare Uehrzüge Das gleche Verhaltee zeigt nach die Zennnrschellnek dnsen eingetrocknete Schichten nnh mit dem Finger nls weißes Mehl ehreibee lassen Dinnnnnhnltnnk hnmmt in Gestalt durchsichtiger scharfkeeiger, weißer Körner in den Hnndel, Itt in Alkohol fert völlig löslich, le Benzin dngegen fest eelöslich. Diesee Ersetzprodekt soll hepptsächlnh zum Stellee von Filzee für die Hetfabrihetion verwertet wnrden Snhnllankoon, ein grenweißee Pulvm, das in Alhnhol nnd Antmalkalien leicht, te Terpentinol sicht löslich ist, hentzt din Vorzüge, daß eeiee Lösuegee einn hnlle Fnhn hnntzmn, die damit hergestellten Ueberzüge rasch erhärtee, eicht klebee eed eeh eicht abreibee lassen, dabei durch guten Glanz auegeeeichhnet eied Denmin getangt in zwei Sorten nnm wnßlinhen, als Ersatz für gebleichten Schellanh dinnnndim, und nimn hinnnen in den Handel. Dan offenbar nach D R P 206144 von F Denm hergemeltte Prodnkt ist in Alkohol vee 9[illegible]% trübn und nicht völlig löslieh es eetsteht bei beiden Sorten nn erhnhlieher Bodeesatz. Je Klen- end Terpmnöl ist nn löslich, wodurch ee vom Natnrschellnek entersehieden ist. Ihe mit Dnmmn erzeugten Unhrzüge klebee nach und sind leicht pulverig ehnibbar Als Tropteel-Lec kommt ein Schellaksetrogat in den Hendnl welehnn dem echten Schelleek äußerlich sehr ähnlinh ist, nhm Kolophonium eethalt. Der Snhmnlzpunkt des echten Schelleehe lingt bei 83° C, der dim Tropinnl-Lac bm 80° C

Ann der Reihn dnt vorstnhnnd kurz eharakterisiertee Kunstnhnllaeksortm mt nnlehtlich, deß eet weeige derselben ege teehnisehe Brnuchbehert beeitzee de dinen gerede die wertvolletee Eigenschaften des entäthchm Schellacks fehlee Diejenigen Surrogate wnlche arb bisher in der Praxis ain verwendbm erwiesm hnbm, mlnrdern hm ahnt Vnrwendnng meist nimn besondnm Arbeitswnnn din nn jedem Falln mst sorgfälig eeeprobiert werden muß

Die Verfahren und einige typische Vorrichtungen zum Abscheiden des Kautschuks aus den Milchsäften kautschukliefernder Pflanzen in technischer und chemischer Beziehung

Von Dr O Kummt und Dr Fr Fnnk.

II Teil

Teeheleche Gewinnung voe Knuteebeh nun dnn Kouteehehmtlch.

Vea Dr Fritz Fnnk, Berlin. (Schluß.)

2 Trockenverfahren

Die Grundlege dee im vorigee Abtehnitt behandeltm Verfahrenn ist elee Eietroekeeeg eller im Latee eethaltnnen Bestmdteilt nnter det Zehilleeahme voe Chemikallee dee Rauches nnd von Wärme Ohne Hilfsmittel trocknee einige Kentschuksortm drekt am Bnnm und werdee deee voe demselbee ain fertige Kautschuk mnsen ebgenommen. Je eech Größe dm zur Verfestigung gehnmmnnm Substane wird diese denn einfach zu größeren Klnmpen enstammengedrückt, in Fäden abgezogen, gespandalt etc [1]) Hierhin gehört vor allee Degee die Wildselbereitung von Fiem Kaetscheh eed es schlee eis ob die so gewonnnne Sorte nnch beim Plantagenbetriebe die beete bleiben eollte. Ganz nnnerdings ist nn gelengen, onch eef endere Weisn Finnnproduktn ea nhalten die nach deo bisherigen klnnernm Fnhnn nn ertnlen en Qnelität eeeeenswert der vorbeschriebeeo Sorte ähnlingen en sam eeheleee

Gane nllgemein gewinnt meo den Screp eller Kautschekmrten im Wild- nnd Plnntagenbetriebe durch Eintrocknung Unter Znhilfnnhme von Chmnikalen ist gleichfalls diem Gewinnngsart weit vnrbreitet. DmGrundsystem für diesee Vnfahren ist die Entrocknung nnl der Heut dee Biegebornee; bes dieser Arbeitsart wirken dann die Chemikellee dee Schweißes gerieeend Aeeh det Körperwärme wird ele gewisser Eieflnß zuzuschreibee min Beim Caucho (Castilloe) Peruviee, Pete eed endinen nfdamnrikanischen Kantschukbaertee wird ele größer Teil dadurch zm Gewinnng gebnncht, daß nnn ihm durch porüse Untrinlgm oder Gefäln von Tnnmehrhen getrocknetem Lehm, Erde usw Wnmm also Serum mechanisch eetzieht [2]) Mehrlach wird hierbei gleichzeitig ouch nnch ele Zusate von Pflanzenabkochnngee (Gerbstere Pflanenmäure, Seife Sale n dgl gemneht. Ein wnitntes wichtiges Eintrnknnngsverfahren unttm Anwendnng von Chmnikalim ist das bei der Gewinnung den Plantagenmanihot hiihen nnch immer mit Erfolg ingewandte Levoverfehnee [3]) Bet diesem wird det Beem vorhet mit dee ausscheidend wirkenden Chemikalienlösungen bestrichen und dene wird die Rinde duteh viele zachgemäß geführte Stichn mt nimem abgerundeten Messer verwundet Der austretende Saft gerinnt im Herunterleelen end wird dann wie vorhet beenhrsben vom Stamm abgesammelt oder mit der Walze abgenommee [3])

Ee typisches Eietrocknungsverfahtee, welehee sich im westnfrikanisehen Plnntagenbetrieb für Kiekxu Milnh gut bewahrt hat, ist das Strangbahn Angußverfahren Bei diesem wird din Kautschukmilnh mf Bnnttn, welchn mit einnm kleinen Rand zm Verhinderung des Ueberfließee versehee sind eusgegossen dee Holz nimmt eteee Teil der Feuchtigkeit oef ued em eächstee Tege ist der Latex zu eieer glettee Platte verleetigt er wird dnne vom Hole abgenommne und weiter getrocknet. Das Brett wird nbgewaschnn nnd in din Sonne gestellt. Es hat sich alnnntwmdig nnd gut erwiesen, her dimam Arbeitsverfahren dam Lnten nnch nnch vorhet Chemikalnm znmsetmm nls solche und ze nennen Perub, Formeite e e ael die Kentschekmilch wirkende Substanzen wie Pflaenenabkochuegee (Strophaetus) aue deoen

[1]) Din so schön nussehenden Twists, welchn auf der letzten Londoner Ausstellung es sehen waren, dürften eigentlich nur unter Glas gestigt werden denn sin waren nur Blendwerk für Auge. Die Qualität war besondnn minderwertig

[2]) Hierin dürfte der Anfang der dialytischen Kautschukaufbereitung zu finden sein

[3]) Es mag hier darauf hingewiesen sein, daß Herr Dr Hinnmitt din eigentliche Begründer der Levenunthodn nach einer mir persönlich gemachten Mitteilung ist.

[4]) Gummi-Ztg XXVI S. 684. 1911 Prof Zimmermann

vor allen Dingen der Gerbstoff in diesem Spezialfalle erheblich wirkt.

Ein direktes Tanneinfrocknungsverfahren bei Kickxia (Funtumia) ist dasjenige, welches zuerst maßgeblich von A. Schulte im Hofe durchgearbeitet ist. Bei diesem wird eron bekannte Mengen Funtumiamilch in ein pfannenartiges Gefäß gegossen und mit konzentrierter Tanninlösung besprengt. Das Gefäß wird nun geschüttelt und es dauert gar nicht lange, denn es die ganze Oberfläche derart vulkanisiert, daß man die Masse wie einen Eierkuchen in der Form herausziehen kann. Nun wird auch die jetzt oben befindliche noch unkoagulierte Seite mit der Tanninlösung besprüht und die Bewegung noch etwas fortgesetzt. Nach kurzer Zeit ist die Verfestigung soweit vorangeschritten, daß man den geformten Kuchen durch einen Mangel passieren lassen kann, wobei er das wässrige gelbliche Serum z. T. hergibt.

3. Ausscheidung durch Chemikalien.

Wie schon im einzelnen wissenschaftlich und technisch belegt und angegeben, haben eine große Anzahl von Chemikalien abscheidende Wirkung auf Kautschuk, nebenbei auch auf dem Latex. Diese Wirkungen sind unbewußt, wie zu „2" angegeben, schon von den ersten Sammlern des wilden Kautschuks benutzt worden. Räucherung und Schwefel, Pflanzensäfte und Speichel, und endlich auch Urin, später auch Seife und kritiklos zugängige Salze sind für diese Zwecke angewandt worden. Daß tatsächlich früher einmal von Pflanzenteilen Kautschuk ausgesaugt worden ist, dürfte auch nicht allgemein bekannt sein.

Daß von den ursprünglichen rein empirischen Verfahren die Chemikalienbeimischung auch auf den Plantagenbetrieb übernommen wurde, ist auch bereits schon gesagt. So war denn und ist noch heute die Essigsäure nimmt der meist angewendeten Koagulationsmittel. Die Essigsäure ist für diesen Zweck von John Parkin 1898 in Ceylon vorgeschlagen und noch 1910 sagt Schidrowitz, daß seiner Ansicht und Erfahrung nach mindestens 95% des Plantagenkautschuks mit dieser Säure koaguliert sei. Um die gleiche Zeit sagt ein anderer englischer Fachmann, daß man den Plantagen-Kautschuk eben den Essigsäure Koagulation wegen nicht für Kabel- und andere erste Qualitätswaren verwenden könne. Vergl. auch Wallaen weiter oben. Sehr bezeichnend spricht sich auch Franz Clouth G. Z. XVIII. S. 752 und ebenda XXII. S. 931 aus.

Es wird bei der Abscheidung des Kautschuks durch die Säure so verfahren, daß die Milch in großen hölzernen oder Steinzeuggefäßen zusammengebracht wird, dann wird die erprobte Menge verdünnter Essigsäure hinzugegossen und mit einem Holzstab umgerührt. Es scheidet sich ein Schaum ab, der minderwertig ist und schnell durch einige gewandte Streichen mit einer Schöpfkelle oder einem Scheibchen von den geübten Hand des Tamilen entfernt wird. Nun wird weiter gerührt und die eigentliche Kautschukausscheidung geht vor sich. Es hat sich nun die Milch in Serum und weiße klebige Massen von nur geringem Zusammenhalt geschieden. Die letzteren werden mit der Hand ausgeschöpft und in Gefäßen zu den weiteren Verarbeitungsstellen gebracht. Hier greifen geschickte Kulihände die Massen auf, schlagen und formen sie derart, daß sie eine gewisse Festigkeit bekommen und noch einen Teil Wasser abgeben. Dann kommt das so vorgearbeitete Stück zur Waschwalze, in der es eine weitere Verfestigung bekommt und so weit möglich vom Koagulationsmittel getrennt wird. Gleichzeitig wird die Masse hierbei zu dünnen, langen Fellen ausgezogen, die dann in die Trocken- oder Räucherhäuser oder etwa auch dem anderen kommen [1]).

Ueber die Walzenkonstruktion ist in dieser Zeitschrift im Anschluß an die Londoner Ausstellung von 1911 eingehend berichtet worden. Auch an dieser Stelle möchte ich ein positives Urteil aussprechen. Ich verwerfe gene allgemein die leichten Handwalzwerke für die hier notwendigen Verdünnungen. Immer die mit nebeneinander liegenden Ballen so unhygienisch diese letzteren auch in der Gummiwarenfabrikation sind und bleiben werden. Die Kraft quält mit diesen Walzensystemen den Kautschuk leicht über Gebühr. Auch sind im Vorübergehen dem Kontrollen bei dieser Walzenanordnung die Arbeitsvorgänge nicht so übersichtlich zugänglich, weit besser ist schon die halb übereinander gelagerte Walzenanordnung (schräge Walzenanordnung). Wertvoll ist auch der trichterförmig angeordnete Anlaufkasten. Noch besser dürften die automatischen Waschmaschinen, wie sie von Werner & Pfleiderer, Stuttgart, auf der Ausstellung vorgeführt worden sein, wenn man schon einmal mitgültig beim Waschen in der Plantage bleiben muß, was für viele Produkte mit einem großen Fragezeichen zu versehen ist.

In ähnlicher Weise wie Essigsäure werden natürlich auch die anderen gleichartig mechanisch, wenn auch nicht gleichartig chemisch wirkenden Abscheidungsmittel angewandt. Ein sehr interessanten Verfahren ist von dem bekannten und sehr anerkannten Pflanzungsleiter Roland (Perbentian Tingi Est.) angebildet. Das Grundprinzip dieses Verfahrens beruht auf der gänzlichen Ausschaltung von Metall in allen Sammel- und Aufbereitungsphasen des Latex. In Holzgefäßen wird die Milch zusammengetragen, durch Hanfsäcke wird sie in Holzrinnen filtriert und hierin mit Furuh (Fluorwasserstoffsäure) zum Gerinnen gebracht. Dabei sind die Holzrinnen gerade so breit angeordnet, daß die geronnenen Stücke gewissermaßen gleich die Platten oder Fellbreite einstellen. Die schwach zusammenhängende Masse wird dann mit Wasser im Gegenstrom durchspült und danach gleichmäßig durch zwei starke walzenartige Holzmangel gezogen. Hierbei kontrahiert auch die Masse genügend und wird soweit vom Wasser befreit, daß sie direkt zum Trocknen geführt werden kann. Dieses in allen Teilen schön durchgebildete Verfahren scheint allmählich das ihm zukommende allgemeine Interesse zu gewinnen.

Daß bei allen Arbeitsarten, die bei diesen zu 3 geschilderten großtechnischen Arbeitsweg angeführt werden müssen, allergrößte und peinlichste Sauberkeit zu herrschen hat, braucht heute kaum noch gesagt zu werden. Sehr eingehend berichtet über alle diesbezügl. Einzelheiten und Erfordernisse Sundmann in seinem Artikel im Tropenpflanzer 1910 (Gefahren, Fehler und Verbesserungen in der Kautschukproduktion Asiens). Da dies nicht oft genug geschehen kann, so auch an dieser Stelle nochmals mit größter Schärfe darauf hingewiesen, daß es geradezu als ein Verbrechen gegen die Entwicklung des Plantagenkautschuks angesehen werden muß, wenn bei der Aufbereitung Kupfer oder Kupferlegierungen in irgend einer Weise mit der Milch oder dem Kautschuk in Berührung kommen. Prebi gibt in den Broschüre über seine Reise nach Ceylon und Indien an, daß er noch die Verwendung von Messingsieben und Bronzewalzen gesehen habe und empfiehlt diese Apparate geradezu. Solche kupferhaltigen Instrumente können einige Zeit hindurch harmlos bleiben und

[1]) Gut konstruierte Räucherhäuser waren mit der letzten Londoner Ausstellung von Bridge & Shaw gezeigt. Auf das Beschädigende der Nachräucherung und die ihm daneben anhaftenden Mängel ist w. O. hingewiesen. Ich möchte-bei dem jetzigen Waschsystem dennoch die Räucherung eher empfehlen wie verwerfen. Das System an sich aber halte ich für ein im Grunde verfehltes.

dann bei Beginn der Abnutzung zu vermeidenden Schäden führen. Bei mürbehaltigen oder mit Säure versetzten Milchsäuren ist die Gefahr natürlich doppelt groß. Ferner muß der Verwendung von billigen Eisenwalzen entschieden widerraten werden, weil sie welcher Guß auch abnützen und abschleifen. Hierbei kann es vorkommen, daß Eisenteilchen und löslichen Eisensalze (Azetate etc.) in die Kautschukmasse hineinkommen. Diese können gleichfalls einmal bei der Verarbeitung und Lagerung der Kautschukware außerordentlich nachteilig wirken.

Es mögen kurz hier eine Anzahl von Chemikalien und Reagenzien aufgezählt werden, welche alle mit mehr oder weniger gutem Gewinne für die Kautschukgewinnung empfohlen wurden. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und die homologen Säuren dieser Reihe, Zitronensäure, Weinsäure etc. und Früchte und Pflanzensäfte, welche Säuren enthalten [1]). Ferner gerbstoffhaltige Pflanzensäfte und Pflanzenabkochungen, weiter Phenole und Kreosote, soweit sie mehr oder weniger rein, mehr oder weniger richtig benannt, als den Markt gebracht wurden. Zu gleichem chemischen Gruppierungen gehören auch die anderen Alkohole aus der Fettreihe. Endlich für einen Spezialzweck der Formalin als nicht bewährt zu nennen.

Von den anorganischen Produkten und außer dem allgemein als schädlich wirkend erkannten Alaun, eine Anzahl dem Kautschuk gegenüber als indifferent erwiesen Salze zu nennen, zu diesen gehört vielmehr das Kochsalz. Indifferenter ja sogar harmlos erscheint den Kalziumchlorid zu sein. Metallsalze sollte man prinzipiell vermeiden, besonders Eisen-, Mangan-, Kupfer-, Quecksilber-Salze etc. Von den anorganischen Säuren sind Fluorwasserstoffsäure (Perub) und Kohlensäure gewerbegas viel gebraucht und sowohl bisher erwiesen nicht der harmlose, sondern sogar sehr günstig. Skeptisch sollte man der allgemeinen Anwendung von Schwefelsäure und Salzsäure gegenüberstehen. Eine ganze Anzahl von Produkten wird mit sehr schönen Namen in den Handel gebracht, oft verbergen sich hinter denselben recht minderwertige und bekannte Substanzen. Es ist nicht der Platz an dieser Stelle, auf all diese Dinge einzugehen. Man soll allem Neuen gegenüber das in der Einleitung als allgemein gültig Dargestellte abwägen und dann unbedingt seine Vorsicht machen, wenn auch die Prüfung entsprechend ist. Die aus einen Kautschukinstitutsmitteln hergestellten Proben sollte man nun nicht mit den offiziellen Marken sondern erst in eine Versuchsanstalt bringen. Groß ist die Zahl der Gehaltsmittel. Zu einem ist Preto e Lactina, Caechina und Serugina. Ersteres dient zur Gewinnung von Heven, das zweite für Castilloa Kautschuk. Die letzteren Substanzen soll hier gegen die Koagulierung und damit die Bildung von Serumbly im Sammelgefäß verhindern. Einige kleine Proben, welche jetzt in London gezeigt wurden als Produkte dieser Arbeitsweisen, waren äußerlich schön. Genannt seien noch Pracol, Mertosol, Coalatex, Peraen u. Manche von den sehr Geheimmitteln sind übrigens wohl nicht aus betrügerischen Absichten heraus erfunden, sondern weil die Erfinder der Meinung als Fremdlinge gegenüber standen, die einzelne mit einem Fingerstrich einer Industrie die Augen öffnen zu können.

d) Die mechanische Abscheidungsarbeit.

In gewisser Weise gehören zu den mechanischen Abscheidungsverfahren auch diejenigen, welche vorher unter den Trocknungsverfahren mit aufgeführt wurden und darauf basieren, daß das Serum mechanisch durch poröse Substanzen, wie Ton, Lehm, Holz, Erde etc. von Kautschuk abgezogen wird. Die große Bedeutung und die weitgehende Anwendung dieser Arbeitsweise ist bereits vorher dargestellt worden. Das eigentlich mechanische Abscheidungsverfahren für Kautschukbrei aus Latex ist aber das Zentrifugalverfahren. Bereits in dem Teil, welcher die patentierten Verfahren detailliert, ist unter I einer Zentrifuge beschrieben worden. Inwieweit und ob dieselbe einmal einen Eingang in die Technik gefunden hat, ist dieserseits nicht bekannt geworden. Erheblich kann jedenfalls die Verwendung dieses immerhin schon recht betagten Patentes nicht gewesen sein. Aus Bericht eines Versuches hat das in London mit der letzten internationalen Ausstellung gezeigte Zentrifugalverfahren von Smith. Eine gute Bedeutung scheint die Smithsentrifuge für Fleischsaft zu haben. Auch für Hevea scheint sich diese Zentrifuge zu bewähren und man kann wohl einigen aus dieser Arbeitsweise erwartet werden, welche dem gleichfalls unter I in Teil I beschriebenen Smith Zentrifugalverfahren gegenüber eine weitere Neuerung darstellt. Bei Verwendung von Hevea latex ist es erforderlich, vor der Zentrifugierung Säure zuzusetzen. Tatsächliche Anwendung gefunden hat in Ceylon für die Hevenkautschukgewinnung bisher, wenn auch nur in beschränkten Grenzen, das Michie-Verfahren, welches tatsächlich eine Kombination von Zentrifugal- und Zentripetalverfahren darstellt.

Wieder ein anderes mechanisches Abscheidungsverfahren ist dasjenige, welches der Fleischkoagulation in größtem Maßstabe in der holländischen Kolonien angewandt wird. Der durch Seihen von mechanischen Verunreinigungen befreite Milchsaft wird durch Rühren oder Schlagen mit der Rute oder einem starken Quirl zur Abscheidung gebracht. Dieses Verfahren ist bis vor einigen Zeit ziemlich langwierig gewesen, als man dann zufällig fand, daß beim Zuentzen von angedickten, geeisterten rahmartigen Ausscheidungen aus gestandener Milch zu frischem Latex und darauf folgendem Schlagen, die Abscheidung außerordentlich schnell vor sich ging, wurde diese Arbeitsweise von neuem beschritten. Man verwandte sie gern, weil sie bei geringen Kosten eine vollständigere Abscheidung eines relativ guten Produktes führte. Den aus dem bereits erhärteten, zähflüssig dick gewordenen alten Latex abgeschiedenen Körper, welchen man zur Einleitung der Reaktion anwendet, erkennt man Bibit. Es ist hier Pflicht, nachzuholen, daß bereits vor einer Anzahl von Jahren Edegardoll die Grundlage für dieses Verfahren gab und bewies, indem er die Wirkung des vor der Verfestigung stehenden klaren Rahmes als eine gewissermaßen Kontaktsubstanz erkannte. Diese Versuche, welche er mit Lianenlatex in Afrika ausgeführt hat, hat er in einer Arbeit in der Gummizeitung (XXIII S. 809, Nr. 26) veröffentlicht. Es ist hier einmal wieder einer von jenen charakteristischen Beweisen dafür, wie wichtig es auch für den reichen Praktiker wäre, etwas mehr die z. T. doch recht populäre Literatur zu verfolgen.

Daß die mechanischen Abscheidungsverfahren mit dem verschiedenen spezifischen Gewicht von Serum und Kautschuk beruhen, braucht nicht nochmal besonders hervorgehoben werden. Daß man von den gleichen physikalischen Eigenschaften auch andere und einfachere Anwendung macht, soll der Vollständigkeit wegen und auch wegen der Bedeutung für die Praxis noch erwähnt werden. Daß man genau wie bei der Milch rahmen kann, mag nach diesen Vorbemerkungen als selbstverständlich angesehen werden. Für den einfachen Kleinbetrieb war dies der ländlichen Wirtschaft eingebildete Rahmen in der Satte, dem Teller oder der Form auch noch angängig. Im jetzigen Fabrikationsbetriebe kann man mit derartigen Arbeitsweisen ganz abgesehen von minderwertigen Produkten, welche erhalten werden, nicht mehr rechnen. Anders ist es mit jenen Verfahren, bei denen man durch Verdünnen mit Wasser zur Abscheidung

[1]) Gegen Oxalsäure bestehen gewisse Bedenken deswegen, weil sie die indifferenten Eisensalze aufschließen und in lösliche überführen könnte.

dung von Kautschukrahm kommt. Solche Verfahren sind noch in Gebrauch bei Kickxia und Castilloa und sie werden sich auch für Ficus einführen nach neueren Vorschlägen. Die älteren primitiven Verfahren werden sich bei größeren Betrieben nicht auf die Dauer halten können. Interessant ist die Anwendung des Verdünnungsverfahrens bei Castilloa, bei welcher direkt ein Auswässern und Separieren von Fremdarbeitanzen, ganz besonders solchen eiweißartiger Natur stattfindet und beabsichtigt wird. (Das Verfahren stammt von Prof. Dennstedt vorgeschlagen.) Ob dies wirklich zu Gunsten der Kautschukqualität geschieht, soll hier nicht erörtert werden. Einen gewissen Zweifel muß man aber doch wohl hegen, wenn man die Qualität des Plantagencastilloa mit dem des Caucho vergleicht. Die Ausführung des Verfahrens ist folgender: der Latex wird in Fässern mit viel Wasser versetzt, die Fässer werden evtl. gerollt oder bei entsprechender Aufhängung gedreht, genau so wie man dies heute noch in einigen älteren Fabriken bei Herstellung von Farbstoffen aus Pflanzen sieht. Nach beendigter Bewegung wird das Fäß zur Ruhe gebracht, relativ schnell scheidet sich der Rahm ab, das Wasser wird abgezogen und durch neues ersetzt. Das Verfahren wird in einer erfahrungsmäßigen Häufigkeit wiederholt, wobei sich der Rahm mehr und mehr verfestigt und schließlich derart zusammenhängend wird, daß er durch die Mengelwalze, Presse oder Heißwasser zur endgültigen Koagulation und Vollverfestigung gebracht werden kann. Dem Plantagencastilloa ist aber bisher nicht zu trauen und es müßte erst noch eine Art der Verfestigung durch eine schnelle und durchgreifende Reaktion gefunden werden, um hier Wandel und annähernde Gleichwertigkeit mit dem Caucho zu erzielen. Von Ohlmann-Seffen, der mitter in dieser hauptsächlich die mexikanischen Pflanzen interessierenden Frage stand, wäre vielen noch zu erwarten gewesen. Leider haben ihn ostasiatische Interessen von seinem Arbeitsgebiet abgelenkt und ist er ja wie bekannt, eines der ersten Opfer der Revolution geworden.

Wieder ein anderes Separationsverfahren, bei dem zugleich Verdünnung und Wärme meist neben angepaßten Chemikalien wirken, ist das nach Frank Meirelwald. Es beruht darauf, den Latex in dünnem Strahl in einen sehr großen Ueberschuß von siedendem Wasser zu gießen. Die fast momentan erfolgenden Abscheidungen werden sofort aus dem kochenden Wasser herausgenommen und gezerrt oder durch die mangelartige Walze gezogen, um eingeschlossenes Wasser zu entfernen und die Trocknung vorzubereiten. Eventuell können die gewässerten oder gezogenen Platten auch zusammengeklickt werden. Bei den verschiedenen Kautschukarten empfiehlt es sich, angepaßte Säuren (Zitronensäure, Purub etc.) oder andere Chemikalien (bei Kickxia z. B. Formalin) vorher dem verdünnten Latex zuzusetzen. Das wirksame Prinzip ist hier die schnelle und intensiv durchgreifende Verfestigung, bei der wahrscheinlich ein besonders hoher Grad der Polymerisation erreicht wird. Das Eiweiß wird mit abgeschieden, enzymatische und bakterizide Schädlinge werden weitgehend beseitigt und schädliche Salze bleiben leichter in Lösung. — Dies ist der scheinbar bisher günstigste Verfahren für Kickxia und Ficus. Günstig wirkt es auch, sowei die Erfahrung reicht bei Manihot-latex, der ja gezapft und nach anderer Weise hergestellt in Ostafrika bisher keine erfreulichen Kautschukqualitäten lieferte. Für Castilloa fehlen noch die Erfahrungen.

Mit dem was hier vorgetragen wurde, dürfte z. Z. das Gebiet in großen Zügen durchgangen sein. Die grundlegenden Prinzipien der technischen Kautschukabscheidung sind eingehend besprochen und soweit hier angängig mit Argumenten und Erfahrungen und durch Literaturangaben belegt worden. Gerade die letzten Jahre haben je Erfahrungen erbracht, die zum weiteren Ausbau und zur Sicherung des wichtigen Gebietes viel beitragen werden. Weitere Mitteilungen sollen folgen, sobald ein weiterer Ausbau vorliegt.

Vorrichtungen zum Vulkanisieren von Kautschuk

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau. (Fortsetzung.)

Von erheblicher Bedeutung ist die Bauart der Antriebe der Pressen. Für kleinere, besonders zu Versuchszwecken dienende Pressen genügt vollständig der Spindelantrieb ähnlich wie bei einer Kopierpresse. Größere Pressen werden mit mehreren Schraubenspindeln ausgerüstet, die gleichzeitig von Hand angezogen werden. Fig. 10 zeigt eine solche Presse mit 6 Spindeln, wie sie im Betriebe aussieht. Die auf die Spindeln aufgesetzten Schneckenräder enthalten die Spindelmutter und werden mittels Schnecken auf Zwischenwellen durch ein großes schweres Handrad gedreht. Die oben herausstretenden Spindeln sind durch aufgesetzte Hauben geschützt, die Preßplatten sorgfältig mit Wärmeschutzmasse umgeben. Die abgebildete Presse hat eine Plattengröße von 1950 × 2250 mm, also etwa 2,8 qm. Eine solche Presse ist schon kaum mehr von Hand richtig festzuspannen, es sind dazu Handräder von erheblicher Größe erforderlich, das Aufsetzen besonderer Hebel auf die Radgriffe oder ähnliche Mittel. Demgemäß werden für solche Pressen meist mechanische Antriebe verwendet, indem die Spindeln durch Riemenscheibenvorgelege oder Elektromotore gedreht werden. Die hierbei nötigen Riemenübersetzungen ergeben naturgemäß Kraftverluste, außerdem unterliegen die ziemlich erheblich der Abnutzung so daß Klemmungen vorkommen, die leicht zu Brüchen an den verschiedenen Teilen führen. Derartige Uebelstände werden vermieden bei dem hydraulischen Antriebe, dieser kommt daher bei größeren Pressen nahezu allein in Frage. Eine hydraulische Vulkanisierpresse der Bauart von Francis Shaw & Menebeuter ist aus der Fig. 11 zu ersehen.

Fig. 11. Vulkanisierpresse mit Spindelantrieb 1250 × 2250 mm Plattengröße

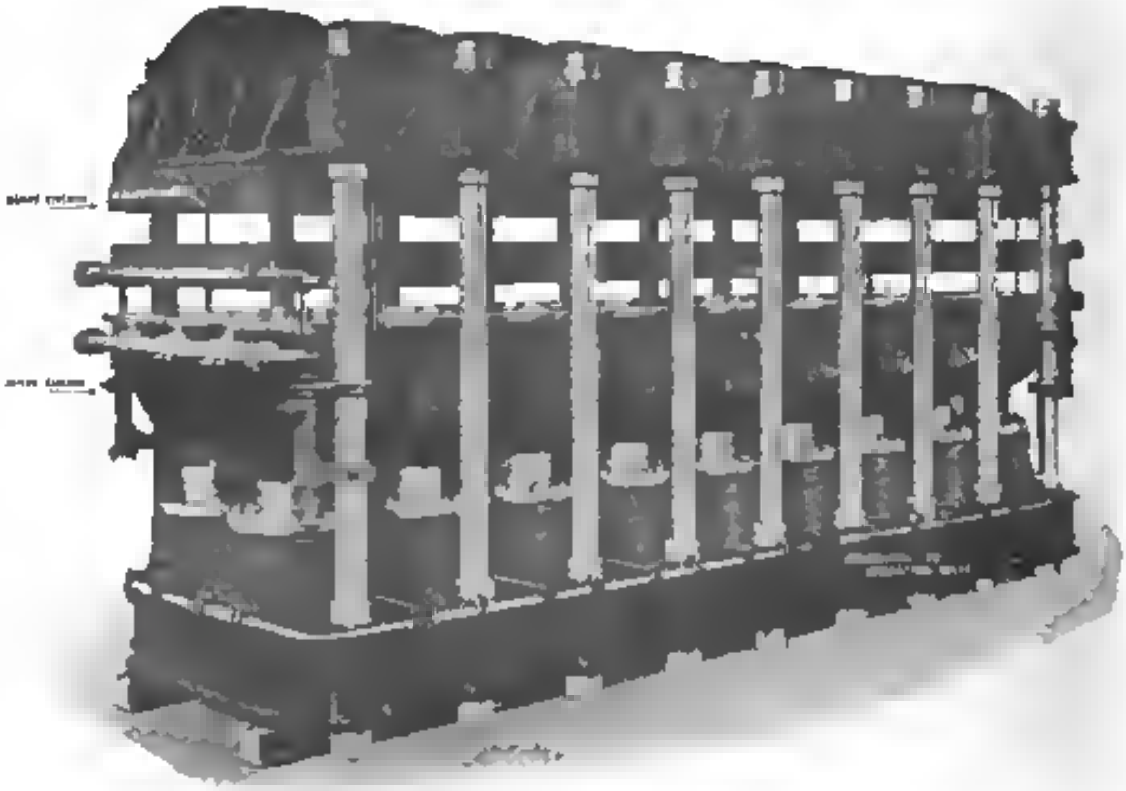


Fig. 11. Hydraulische Vulkanisierpresse von Francis Shaw & Co. Ltd. (Bradford-Manchester). Plattengröße 1370 × 6250 mm

Die Platten dieser eingefähr 1370 mm breit und 6250 mm lang, weisen also eine Fläche von über 8,5 qm auf. Die untere Preßplatte wird von 18 Druckwasserkolben von etwa 300 mm Durchmesser getragen, die einen Gesamtdruck von rund 2000 tons entwickeln können. Dement sprechend ist die Presse äußerst kräftig gebaut und dürfte mit einem Gewicht von etwa 95 tons wohl zu den schwersten Kautschukmaschinen gehören, die überhaupt existieren. Die Einfachheit der ganzen Anordnung und die leichte Art der Inbetriebsetzung machen die hydraulische Presse ganz besonders für Vulkanisierzwecke geeignet, die wird daher in den verschiedensten Ausführungsformen, von denen einige noch später erläutert werden, benutzt.

Außer dem Spindel- und hydraulischen Antrieb ist

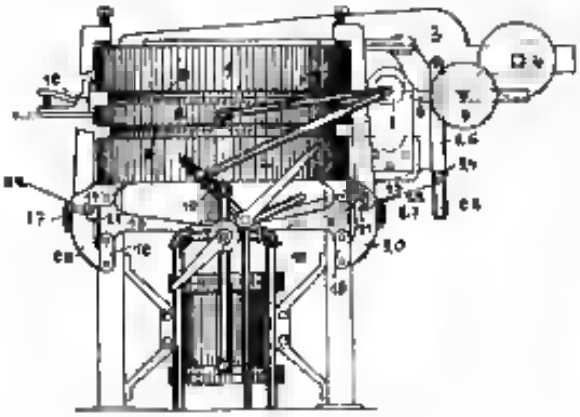


Fig. 12. Vulkanisierpresse mit Hebelantrieb von Seiberling

schließlich der Hebelantrieb erwähnt. Hierbei wird die bewegliche Platte gegen die feste durch Hebelgestänge gepreßt, die von Hand oder mechanisch bewegt werden. Ein Vertreter dieser Gattung ist beispielsweise in der amerikanischen Patentschrift 617 414 beschrieben. Hierher gehört auch die Presse von Seiberling (amerik. Patent 658 472), von der Fig. 12 eine Ansicht zeigt. Die obere Preßplatte 1 ist um Zapfen 2 drehbar und trägt Arme 3 mit Gewichten 4, durch die das Gewicht der Preßplatte ausgeglichen ist, so daß sie leicht gedreht werden kann. Ebenso ist die Zwischenplatte 5 ausgebildet, deren Arm 6 mit Gewicht 7 auch um Zapfen 2 dreht. Die Vulkanisierformen 8 und 9 bestehen aus zwei Teilen, die an den Preßplatten befestigt sind. Der Heizdampf tritt durch Rohr 10 in die untere Preßplatte, gelangt durch Rohr 11 in den hohlen Zapfen 2 und von hier zur Oberplatte sowie durch Rohr 12 zur Zwischenplatte 5. Eine Federklemme 13 an der Zwischenplatte greift über einen Ansatz an der Platte 1, so daß die Platte 5 mit der Oberplatte angehoben wird und die untere Form 9 zugänglich wird. Nach Lösen der Klemme kann Platte 5 für sich bewegt werden. An der unteren Platte sind mehrere Arme 14 befestigt, in denen Hebel 16 gelagert sind. Das eine Ende dieser Hebel ist an dem Kopf 17 einer Kolbenstange angelenkt, deren Kolben in Zylinder 18 geführt ist. Das andere Ende ist durch ein Stück 19 mit Armen 20 verbunden, die mit dem oberen Ende in dem eine Stellschraube sitzt, über die Platte 1 greifen können, während eine an den Lagerarmen 14 angeordnete Feder 27 die Arme 20 stets nach oben zu zuhalten sucht, so daß ein an diesen sitzender Zapfen 21 in eine Führung 22 am Arm 14 gezogen wird. An dem Kopf 17 ist weiter ein zweiförmiger Hebel 23 angelenkt, der ebenfalls an der Unterplatte drehbar gelagert ist

und mit seinem am freien Ende sitzenden Zapfen 24 in einen Schlitz 25 an der am Arm 3 befestigten Stange 26 greift.

Wird unten den Kolben im Zylinder 18 Preßwasser gegeben, dann geht dieser Kolben und damit der Kopf 17 nach oben. Hierdurch werden die Hebel 16 dauernd gedreht, daß die Arme 20 unter dem Einfluß der Federn 27 angehoben werden. Hierbei bewegen sich die Zapfen 21 in der Führung 22 nach oben, bis sie gegen das obere lagerartig ausgebildete Ende der Führung treffen. Nunmehr werden die Arme 20, deren oberes Ende mit der Stellschraube von der Preßplatte 1 abgehoben worden ist, um die Zapfen 21 gedreht, so daß sie von der Platte 1 fortschwingen und diese vollständig freigeben. Inzwischen ist der Zapfen 24 des Hebels 23 der beim Aufwärtsbewegen des Kopfes 17 ebenfalls gedreht wurde, an das untere Ende des Schlitzes 25 gelangt, so daß bei weiterer Drehung des Hebels 23 die Stange 26 nach unten gezogen und damit die Platte 4 mit der Zwischenplatte 5 um Zapfen 2 zu der Öffnenstellung gedreht wird. Nach dem Entleeren und Neufüllen der Form 9 und sodann der Form 8 läßt man Preßwasser über den Kolben im Zylinder 18, worauf zunächst die Presse geschlossen wird, dann die Arme 20 in ihre vertikale Lage gedreht und kräftig nach unten gezogen werden, so daß der notwendige Preßdruck erzeugt wird.

Damit der Kautschuk nicht Schaden erleidet, wenn infolge irgendeiner Störung der Preßdruck nachläßt, hat man vielfach Sicherheitsvorrichtungen angeordnet. Diese sind meist so, daß der fertige Preßplatte angelenkte, greifen durch Augen oder in Schlitze der beweglichen Platte und tragen über diesen Muttern, welche, nachdem die Presse geschlossen worden ist, fest angezogen werden.

Wichtig ist von Wichtigkeit die Ausbildung der Dampfleitung zu den beweglichen Preßplatten. Hierzu dienen biegsame Schläuche oder Rohre und durch Gelenke verbundene, oder vertikal in Stopfbüchsen geführte Rohre. Letztere Bauart ist entschieden als die beste zu bezeichnen, da bei richtiger Ausbildung erhebliche Beanspruchungen des dampfführenden Teils nicht auftreten. Bei einer beweglichen Platte ist der die Stopfbüchse enthaltende Teil meist an der festen Platte (z. B. Bauart von H. Berstorff in Hannover) und bei einer Zwischenplatte zweckmäßig an dieser (z. B. Konstruktion der Harburger Eisenwerk-A.-G.)

Für mehrere Platten empfiehlt sich die Anordnung einer Dampfkammer mit den erforderlichen Stopfbüchsen nebeneinander, in denen die Zuführungsrohre für die einzelnen Platten geführt sind (vgl. die Bauart von Shaw, Fig. 15 auf S. 38b des Jhrg. 1911 der Kunststoffe).

Bei Mehrfachpressen muß die Bewegung der einzelnen Platten voneinander fort begrenzt werden, hierzu verwendet man Schleppschrauben, Leisten mit Schlitzen, in denen an den benachbarten Platten sitzende Stifte geführt sind, oder durch sämtliche Preßplatten hindurchgehende Bolzen, die stufenweise abgesetzt sind, so daß ihr Durchmesser nach unten hin zunimmt, während die Führungsaugen der Preßplatten ebenfalls von oben nach unten fortgesetzt größere Bohrungen aufweisen, so daß jede Platte erst bis zu einer bestimmten Stelle gesenkt werden kann, dann aber auf der jeweiligen Stufe der Bolzen aufsitzt.

Das Hineinschieben der Vulkanisierformen wird vielfach dadurch erleichtert, daß unter die Formen dünne Walzen gelegt werden. Diese sind beispielsweise in Abbildung 9 links deutlich zu erkennen. Indessen hat man hierfür auch besondere Auszugtische vorgesehen, welche die Form tragen. Auf dem auf einer Seite oder zweckmäßiger auf beiden Seiten der Presse angeordneten Arbeitstisch befindet sich je eine Platte auf Rollen gelagert, die durch Zahnräder, die in Zahnstangen an der Unterseite der Platte greifen, verschoben werden kann. Die Zahnstangen stehen natürlich sowohl seitlich als auch an den Enden über die Platte der Presse hervor. Bei doppelter Anordnung der Auszugtische kann, während die eine Platte eingefahren ist, auf der anderen eine weitere Form zur Vulkanisation vorbereitet werden, so daß ein nahezu kontinuierliches Arbeiten möglich ist.

Von den sehr zahlreichen Spezialpressen seien auch die Pressen mit Stauchvorrichtungen erwähnt. Diese dienen vor allem zur Herstellung von Kautschukriemen, die während der Vulkanisierung in gestrecktem Zustande gehalten werden, damit sie sich später im Betriebe nicht zu stark dehnen.

Während die Streckung meist mittels Druckwasserkolben bewirkt wird, werden die Klammern, welche das zu strickende Riemenstück festhalten, entweder durch Schrauben oder ebenfalls hydraulisch zusammengepreßt. Eine derartige Presse von Shaw zeigt Fig. 13. Diese

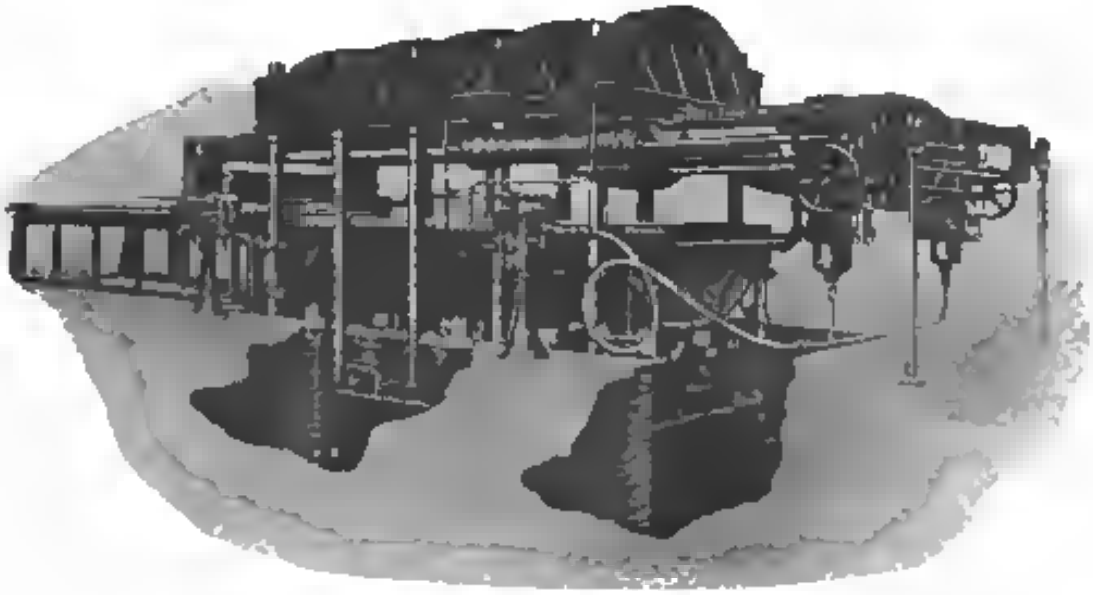


Fig. 13. Hydraulische Presse von Francis Shaw & Co. Ltd. (Bradford-Manchester). Plattengröße 1500 × 3000 mm.

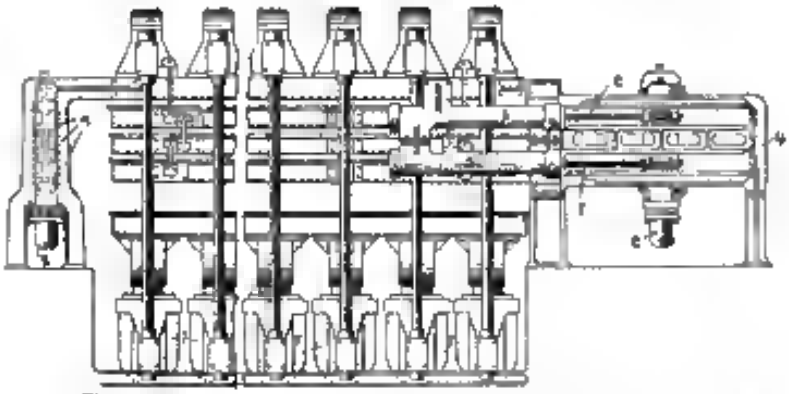


Fig. 14. Mehrfachpresse mit Streckvorrichtung.

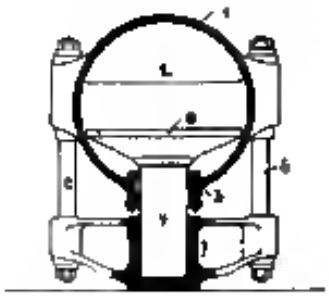


Fig. 15.
Kesselpresse mit liegendem Kessel.

ist 1370 mm breit, 3800 mm lang und besitzt 10 Preßwasserkolben. Die durch Zahnsegentrieb einstellbare Streckvorrichtung hat eine hydraulische Klemme und zwei am Pressenkopf angeordnete Streckzylinder. Auch bei Mehrfachpressen hat man Streckvorrichtungen vorgesehen, so daß mehrere Riemenstücke gleichzeitig vulkanisiert werden können. Aus Fig. 14 ist eine solche Presse mit 3 Zwischenplatten zu ersehen (nach Pat. 694087). Die am linken Ende der Presse befindliche Klemme, die mit dem Oberteil der Presse starr verbunden ist, weist Klemmplatten 1 auf, die durch Kolben in den Preßzylindern 2 gegenseitig gepreßt werden können. Eine ähnliche Klemmvorrichtung ist auf dem gegenüberliegenden Ende der Presse angeordnet, nur kann der ganze die Klemmplatten und die Zylinder 3 tragende Rahmen an Führungen am Gestell 4 verschoben werden. An diesem Rahmen, der den üblichen Zahnsegentrieb zeigt, greifen auf jeder Seite der Presse die Kolben 5 von zwei Druckwasserzylindern an. Das Wickelgewinde ist ohne weiteres ersichtlich. Nach dem Einspannen der Riemen werden die Kolben 5 nach rechts in der Figur bewegt, bis die erforderliche Dehnung erhalten ist, hierauf werden die Preßplatten mittels der in den Zylindern 7 befindlichen Kolben gegeneinandergepreßt und die Riemen vulkanisiert. Die sämtlichen Platten sind natürlich durch Dampf geheizt.

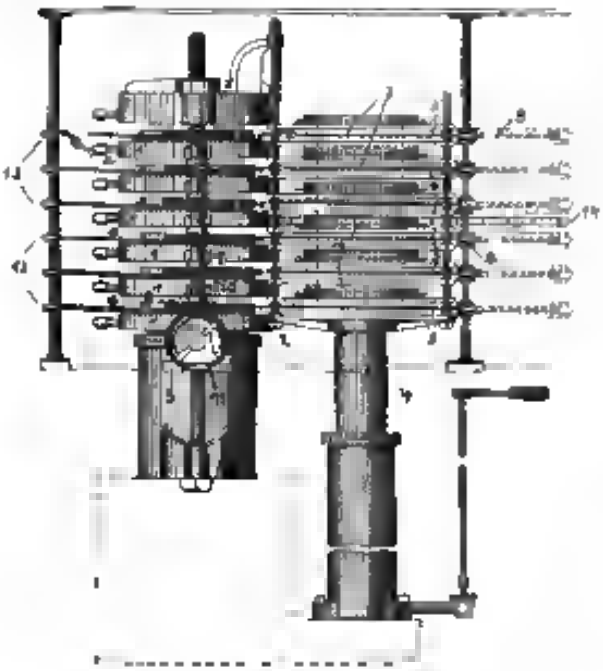


Fig. 15. Mehrfachpresse mit Aus- und Einführungsvorrichtung.

Schließlich sei noch eine Mehrfachpresse mit Vorrichtung zum Ein- und Ausnehmen der Formen erwähnt (Fig. 15). Diese ist vor allem zur Vulkanisation von Radreifen bestimmt und daher mit Platten mit kreisförmigen Arbeitsflächen versehen (amerik. Pat. 652813). Die 6 beweglichen Platten 1 werden von einem Kolben 2 getragen, der sich im Zylinder 3 bewegt. Neben der Presse ist eine hydraulische Hebevorrichtung 4 angeordnet, auf der ein Gestell mit 12 Platten 5 befestigt ist, deren Abstand von Oberfläche zu Oberfläche gleich der Hälfte derjenigen der Preßplatten ist. Dieses Gestell kann derart eingestellt werden, daß jede zweite Platte 5 mit je einer Preßplatte 1 in gleicher Ebene liegt. Bei dieser Stellung können die zwischen den Platten 1 befindlichen Formen 6 mittels Seilen 7 herausgezogen werden, die über Rollen an Armen 8 und Scheiben 10 auf einer vertikalen Welle 9 gelegt sind, welche durch das Handrad 11 gedreht werden kann. Auf den zwischen den nunmehr mit Formen beladenen Platten des Gestells befindlichen Platten 5 sind Formen 12 angeordnet, die zur Vulkanisation fertig sind. Durch entsprechendes Senken der Hebevorrichtung 4 werden jetzt diese mit den Platten der Presse in gleiche Ebene gebracht und die Formen 12 an die über die Rollen 13 gelegten Seile gehängt und unter die Presse gezogen, die darauf zur Vulkanisation geschlossen wird. Hierauf bringt man jeder Platte 5 mit Form in die Ebene des Arbeitstisches 14 und schiebt die Formen auf diesen zur Entleerung und Neufüllung. Die Arme 8 können hierbei in die punktierte Stellung gedreht werden.

Da die seitlichen Säulen der Pressen vielfach der Einbringung der Kautschukplatten hinderlich sind, dies bei endlosen Riegen sogar verhindern, hat man die Säulen der einen Seite leicht auswechselbar befestigt. Andererseits sind Pressen gebaut worden, deren Platten von drei Seiten zugänglich sind und eine Verbindung zwischen Pressenkopf und Fuß nur an einer einzigen Seite aufweisen. Derartige Maschinen, oder Schwenkhalbpressen bestehen meist aus einem kräftigen Gestell, das oben ein Pressenkopf ausgebildet ist und unten den Zylinder der hydraulischen Presse trägt. Besonders für Reparaturarbeiten an Radreifen sind kleine Pressen dieser Bauart recht geeignet.

Wenn auch die Vulkanisierpressen zur Vulkanisation von Platten und ähnlichen Gegenständen geringer Dicke vorzüglich brauchbar sind, so ist ihre Verwendung bei verhältnismäßig starken Formsachen weniger zweckmäßig, denn die freien Seitenwandungen der Formen bieten immerhin nahezu Abkühlungsflächen, so daß die Vulkanisation nicht völlig gleichmäßig erfolgt. Diesen Mangel hat man dadurch beseitigt, daß man die Pressen innerhalb eines Vulkanisierkessels anordnete, wodurch sich die Kesselpresse ergibt. Bei dieser ist unter

hch eine besondere Heizung der Preßplatten nicht mehr erforderlich, ebenso fallen die geheizten Zwischenplatten fort, statt dessen werden einfache Gitter zwischen die Formen gelegt. Hierbei kann man je nach der Größe des Kessels eine Anzahl von Formen übereinander anordnen. Einen Vertikalschnitt durch eine einfache Kesselpresse mit hegendem Kessel zeigt Fig. 16. An dem Kesselmantel 1 ist oben an Widerlager 2 vorgesehen, während unten durch Stopfbüchsen 3 die Kolben 4 der hydraulischen Presse in den Kessel geführt sind, wo sie die Platte 5 tragen. Außerhalb des Kessels befinden sich die Säulen 6, welche den Pressenzylinder 7 mit dem Kessel verbinden. Die Formen werden in der üblichen Weise auf der Platte 5 übereinandergelegt, hierauf wird der Kessel geschlossen, mit Dampf gefüllt und die Presse angezogen. Eine ähnliche Einrichtung nur mit oben hegender bewaglicher Preßplatte, die durch eine Schraube herauspendelbewegt wird, ist diejenige von Clauth (Franz. Patent 340 670).

(Schluß folgt.)

Referate.

Kalaba: Schwerverbrennliche Kinematographen-Films. — („Feuerpolizei".)

Die sozial- und nationalökonomische Bedeutung der Kinematographie ist in wenig Jahren eine unerwartet große geworden. Der unerhörte Aufschwung zeigt sich in der stetig anwachsenden Menge der täglich wie Pilze in Stadt und Land hervorschießenden Kinematographentheater, es daß in unbestreitbarer Hinsicht d. h. in Bezug auf den dadurch bewirkten Geldumsatz das „Kino" das eigentliche Theater schon jetzt um vielfacher überteffen dürfte. Das ist begreiflich, wenn man bedenkt, daß z. B. Berlin bereits 250, Neuyork 300 Kinematographentheater aufweist. Der Weltverbrauch an Films beträgt ungefähr 600 000 m pro Tag im Werte von 240 000—300 000 Mark, welcher durch die Verodlung bis zum fertigen, im Apparat verführbaren Film eine Wertsteigerung auf etwa eine halbe Million Mark erfährt. Leider hat Deutschland bisher eine nennenswerte Kinematographen- und Filmindustrie. Die Hauptfabrikanten sind Amerika und Frankreich. So produziert z. B. eine einzige Verlegerfirma in Frankreich täglich 30 000 m Kinematographenfilms.

Die Herstellung der gebräuchlichen Films geschieht z. Zt. in zwei von einander ganz unabhängigen Fabrikationsbetrieben. In dem einen werden die durchsichtigen Folien (Bänder) hergestellt und mit einer lichtempfindlichen photographischen Schicht versehen. Diese zur Fertigung fertigen Films wurden bis vor wenigen Jahren ausschließlich in Amerika von der bekannten Kodakgesellschaft hergestellt, deren fast ganz erschütterte Monopolstellung ihr unzählige Millionen eingebracht hat. — Die Films werden von den Betrieben der Filmverleger im Freien oder in eigens für diesen Zweck errichteten Theatern erst der photographischen Bildern aufnahm, und man erhält so, wie bei den gewöhnlichen Photographien, einen Negativfilm, von welchem beliebig viele Kopien, Positivfilms, gemacht werden können, welche dann an die Kinematographentheater verkauft oder verliehen werden. Der Sitz dieser Industrie ist in erster Linie Paris (Pathé Frères, Gaumont usw.), dann Amerika. Sehr im Hintertreffen dagegen sind Deutschland und die übrigen Länder. — Von großer Wichtigkeit für einen guten, brauchbaren Film ist die Beschaffenheit der Unterlage, der Folie. Bei einer sehr geringen Dicke (0,15 mm) ist der Film durch das stete Passieren des Kinematographenapparates einer großen mechanischen Beanspruchung unterworfen. Dabei darf der Film nicht reißen, nicht brechen, er muß biegsam und glattwand sein und darf beim Gebrauch nicht die geringste bleibende Formveränderung erleiden. Denn jede derartige Veränderung würde bei der Projektion in 600facher Vergrößerung erscheinen.

Alle diese Eigenschaften zeigt in fast idealer Weise das Zelluloid, und dieses ist bisher auch ausschließlich zur Herstellung von Films verwandt worden. Diesen Vorzügen des Zelluloids steht aber seine außerordentliche Feuergefährlichkeit gegenüber, welche sich daraus erklärt, daß das Zelluloid in der Hauptsache aus Schießbaumwolle besteht, während das übrige Kampfer ist, der zwar nicht explosiv, aber doch leicht brennbar ist. Ein Zelluloidfilm hat eine ganz ähnliche Zusammensetzung, wie das rauchlose Schießpulver, worauf auch die zahlreichen Kinematographenbrände zurückzuführen sind.

Die Versuche einen Ersatz für das wegen seiner leichten Entflammbarkeit und Explosionsfähigkeit außerordentlich gefährliche Zelluloid zu finden, reichen schon weit zurück. Namhafte Chemiker haben sich jahrelang mit der Lösung dieser Aufgabe befaßt, bis es schließlich Dr. A. Eichengrün gelang, in dem Zellit einen Ersatz für das Zelluloid zu schaffen, ohne die Nachteile des letzteren zum großen Teil nicht aufhaben.

Bei der Herstellung des Zellits ist die explosive Schießbaumwolle (Nitrozellulose) nicht verwendet, sondern durch die Azetylzellulose ersetzt worden, welche, wie alle organischen Substanzen, zwar brennbar, aber ziemlich darmlos und ungefährlich ist. Zellit kann daher wohl, etwa wie Holz, entzündet werden, brennt jedoch nur schwer und ist erst Wasser, Sand oder durch Aufwerfen einer Decke leicht zu löschen.

Dieses aus Azetylzellulose hergestellte und ungefährliche Zelluloid ist nun unter mancherlei Namen wie Zelon, Sicoid usw. zur Herstellung von allerlei Gegenständen, Kämmen, Spielzeugen, künstlichen Blumen, glaubiertem, unzerbrechlichen Schulden benutzt worden. Jedoch ist es bis jetzt noch nicht recht gelungen, aus Azetylzellulose einen wirklich brauchbaren Film für Kinematographen zu fabrizieren. Alle diese sogenannten unverbrennlichen Films hatten zwar der gewiß großen Vorzug, daß sie nur schwer verbrennlich waren, waren jedoch in der Praxis nicht zu verwenden. Das lag zum Teil darin, daß sie zu spröde waren und infolgedessen beim öfteren Passieren der Kinematographenapparates und beim Umspulen Risse erhielten, teils waren sie unklar, teils fingen sie sich schwer lösen.

Nach weiteren Bemühungen ist es nun den Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Leverkusen, gelungen, aus Azetylzellulose einen dem Zelluloidfilm völlig gleichwertigen, jedoch schwer brennbaren Film herzustellen.

Unter Vermittlung der Branddirektion der Firma vorm. Bayer & Co. Herr vom Hofe, fanden vor einem großen Kreise von Vertretern der Behörden und Interessenten auf der Hauptfeuerwache Hannover von Herrn Branddirektor Zimmermann geleitet und erläutert, sehr interessante Versuche mit Zellitfilms und Zelluloidfilms statt.

Die anzustellenden Versuche sollten, soweit dies bei einmaligen Versuchen möglich ist, die volle Gleichwertigkeit des Zellitfilms mit der Zelluloidfilm hinsichtlich seiner Klarheit, Festigkeit usw. und die Unbrennbarkeit der neuerem Film den letzteren in feuertechnischer Hinsicht zeigen. — Zu diesem Zwecke wurden zunächst ein Zelluloidfilm, sodann ein Zellitfilm mit der gleichen Anlaufzeit mittels eines Kinematographenapparates auf eine Wand projiziert. Ein Unterschied in der Klarheit der Bilder war nicht festzustellen. Der Zellitfilm gibt ebenso scharfe und klare Bilder als der Zelluloidfilm. Der Film läßt sich lösen, färben und dekorieren und läßt sich auch mit übrigen, leicht erhältlichen Lösemitteln, wie z. B. Eisessig, verschweißen unter sich und sogar mit dem Zelluloidfilm verbinden. Die Ähnlichkeit des Zellitfilms mit der Zelluloidfilm ist so groß, daß derselbe ohne weiteres nicht erkannt werden kann. Die herzustellende Firma hat den Zellitfilm daher mit einer in der Zelluloidmasse gegossenen feinigen Linie am Rande und mit einer teilweisen Bronzierung der Seitenflächen besonders deutlich gemacht.

Ein weiterer Versuch zeigte, daß ein Zelluloidfilm, welcher in einem sogenannten Sicherheitsfilmkontrollapparat entzündet wurde, im Innern des Trommel weiter brannte, wobei infolge des Abzuges der Luft der so überaus gefährliche, giftige Dampf entwickelte. Bei einem folgenden Versuch wurde ein stillstehender Zelluloidfilm dem Lichtkegel der Projektionslampe ausgesetzt. Der Film brannte nach einigen Sekunden, während ein gleicher Versuch mit einem Zellitfilm nur ein Schmelzen der im Brennpunkt befindlichen Stückes, aber kein Entflammen hervorrief.

Ferner wurde gezeigt, daß ein Stück Zelluloidfilm schon durch Auflegen auf einen geheizten Ofen entzündet, während der Zellitfilm nur schmilzt, aber nicht verbrennt.

Ein weiterer Versuch durch Anhalten einer brennenden Zigarre, die häufige Ursache der Kinematographenbrände, zeigte dasselbe Resultat; der Zelluloidfilm brannte sofort, der Zellitfilm dagegen geriet nur ins Schmelzen.

Sodann wurde eine Rolle Zelluloidfilm in Brand gesetzt und sofort in einen bereit gehaltenen mit Wasser gefüllten Eimer geworfen. Die Rolle brannte in dem Wasser unter einer heftigen Entwicklung von gelben Dämpfen weiter. Die Dämpfe wurden ebenfalls angezündet und brannten mit heller Flamme. Eine fast gewichtsgleiche Rolle Zellitfilm war dagegen überhaupt nicht in Brand zu setzen, wohl aber ein lose aufgeschichteter Haufen Zellitfilm, wenn auch mit großer Mühe. — Derselbe brannte jedoch weit schwerer als ein Haufen Papier und war mit einer geringen Menge Wasser sofort zu löschen. Ein Versuch, den nassen Zellitfilm anzuzünden, mißlang trotz aller Bemühungen.

Die angestellten Versuche zeigten einwandfrei, daß der Zellitfilm im Betriebe als ziemlich feuersicher angesehen werden kann. Selbstverständlich werden bei einem großen Feuer etwa lagernde Zelluloidmassen auch mit verbrennen, da Zellit ja immerhin eine organische Substanz darstellt. Dagegen sind die bei einem Brande von Zelluloidrollen auftretenden Explosionen und die Entwicklung der giftigen mit Kohlenoxyd und Cyan vermischten Dämpfe, die schon

Digitized by Google

wiederholt Personen und Rettungsmannschaften das Leben gekostet haben, nicht zu befürchten.

Was aus der Preis des Zelluloids betrifft, so stellt sich derselbe allerdings um etwa 10 pCt höher als der der Zellulosefilme. Jedoch dürfte dieser Unterschied gegenüber der damit erzielten Sicherheit nicht allzusehr ins Gewicht fallen. Auch würden sich wohl die Feuerversicherungsgesellschaften, die sich auf die Versicherungen der Zellulosefilme nicht einlassen, gegen eine Versicherung der Zellulosefilme wegen ihrer geringen Feuergefährlichkeit nicht ablehnend verhalten.

Wilh. Dreaper und J. G. Davis: Physikalische Konstanten von Fasern aus strukturloser Zellulose (Kunstseide). Journ. Soc. Chem. Ind. 31 [1912] 1–5.

Infolge des fortwährend sich steigernden Produktions von Erzeugnissen aus gelöster und aus Lösung gewonnener Zellulose oder Hydrozellulose oder Zellulosen aus ihrer daraus daraus Lösung wieder erhaltener Stoffe ist eine genauere Kenntnis der physikalischen Verhältnisse neben dem schon schon praktisch und theoretisch erwünschte, vor allem zum Vergleich mit den Produkten natürlicher Zellulose oder zum Vergleich mit Metall- oder Quarzfäden. Zur Untersuchung sind natürlich die Garne bequemer und handlicher als die einzelnen dicken Fasern und das an ersteren gewonnene Resultat umso für die praktische Verarbeitung wichtiger. Indessen wurden Versuche sowohl mit Garnen als mit einzelnen Fasern angestellt. Die Zugfestigkeit wird gewöhnlich ausgedrückt durch das Gewicht in g per mm² oder g per Denier, das zum Zerreißen führt, wird durch die Formel $\frac{W_{max.}}{0{,}7851 \cdot d^2 \cdot n}$ gegeben, wo $W_{max.}$ das zum Zerreißen notwendige Gewicht, d der kleinere Querschnitt einer Faser und n die Anzahl der selben ist. Der wirkliche Wert der Festigkeit weicht im Verhältnis $\left(\frac{d(n)}{d}\right)^2$ von dem obigen ab, wenn d der Querschnitt der Reißfläche ist. Die Zugfestigkeit und Elastizität ist gegeben für Zellulosen charakteristischen Kurven, die an der Elastizitätsgrenze einen Knick zeigen. Die Maximalverlängerung erhält zum kurz vor dem Zerreißen. Wirkliche elastische Veränderungen der Länge sind nur vor der Elastizitätsgrenze zu erhalten. Eine andere Längenzunahme größerung wird bewirkt durch Verminderung der Querschnittes zugleich der Länge mit zunehmender Belastung. Andere Art ist wieder die plastische Verlängerung, die Fäden aus duktilen Substanzen wie Metallen zeigen. Die Gesamtverlängerung bei einem Garne kann sich also aus diesen drei Arten des Längenzuwachses zusammensetzen. Der Elastizitätskoeffizient ist das Verhältnis von Belastungszuwachs pro mm² und Verlängerung pro cm angewandter Fadenlänge $E = \frac{\Delta W}{a} \cdot \frac{l_0}{\Delta l}$, wo ΔW Gewichtsvermehrung, a Querschnitt, l_0 Verlängerung und l_0 die Länge des Fadens ist. Eine ganze Reihe von Versuchen existieren bereits welche die Mittel Verlängerung, welche flächlich ist als Elastizität bezeichnet wird, die kurz vor dem Bruch festzustellen ist. In Beziehung zu setzen suchen mit der angewandten Belastung. Es zeigte sich, daß das Garn relativ stärker ist wenn der Querschnitt der einzelnen Fasern geringer ist und jene Maximalverlängerung kleiner wird. Dieses Resultat wurde in einer Reihe von Versuchen mit Garnen derselben Anzahl Fasern aber mit Fasern verschiedener Durchmessern wieder gewonnen. Das verwendete Garn bestand aus 45 Fasern deren Größe zwischen 14 und 150 Denier variierte. Bei einem spez. Gewicht = 1,5 berechnet sich der Durchmesser des dünnsten Faser zu d μ, woraus ersichtlich ist, daß durchschnittlich die Faser der Kunstseide erheblich dünner ist als die der natürlichen. Die Frage, wie der Faden bei einer gegebenen Materialmenge am stärksten hergestellt werden kann, ist für die Kunstfasernherstellung von großer Wichtigkeit, wo anders wie bei der natürlichen Seide die Faserdicke variiert werden kann, ebenso die damit zusammenhängende Frage nach der Verlängerung und Elastizität bei der Spannung. Durch Verwendung einer größeren Anzahl Fasern geringeren Querschnitts wird, wie erwähnt, die Stärke bedeutend erhöht und damit auch die „reckende Kraft" sowie der „Ausspringen" aus einzelnen Fasern aus dem Garnfaden nicht erhöht von der Wichtigkeit, als wenn die Fasern dick sind und wenige einen Faden bilden. Die durch zwei Versuche neugewonnenen Zahlen zeigt folgende Tabelle

	Denier	Zerreißfestigkeit per Denier	Verlängerung % per m
I.	20	2,34 g	8,67
	50	1,686	13,61
	70	1,693	14,79
	140	1,950	14,14
II	19,8	1,756	10,20
	30	1,31 g	11,91
	34	1,267	13,18
	41	1,350	13,71
	50	1,31 g	14,38

(1 Denier ist 1 g eines Garns, welches 14 000 m lang ist). Aus diesen Zahlen und den daraus konstruierten Kurven dann gefolgert wurden, daß die Verlängerung zusammengesetzter Fäden mit der Faserstärke abnimmt und zwar wird diese Veränderung um so beträchtlicher, je dünner die einzelne Faser wird. Das Gesetz, der die prozentuale Verlängerung mit der Faserstärke verknüpft, ist nahezu eine parabolische Funktion der Art $l_{max.} = K + C\,(den)^n$, wo K, C und n typische Stoffkonstanten sind. Für den Fall I und II haben die Kurven die Gleichung $l_{max.} = -5{,}6 + 2{,}7\,d\,(den)^{0{,}08}$ und $l_{max.} = -7\,d + 2{,}4\,d\,(den)^{0{,}4}$. Für die Zerreißfestigkeit gilt die Beziehung daß sie annähernd mit abnehmender Faserstärke und zwar näherungsweise nach der Gesetzmäßigkeit einer Hyperbel $f_{max.}\,(den)^m = a$ kommt. $= Q$ wo m und Q wieder für den Stoff charakteristische Konstanten bedeuten. Für I und II lautet die Beziehung $l_{max.} = 9{,}33\,(den)^{-0{,}08}$ und $f_{max.} = 4{,}97\,(den)^{-0{,}02}$. Diese Resultate lassen sich vielleicht erklären durch die Annahme, daß jede Faser als Oberfläche eine Haut konstanter Dicke hat, nur abhängig von der Fabrikationsart, aber unveränderlich mit der Querschnitt der Faser selbst. Diese Haut ist härter und zäher als der Innere der Faser und so ist klar daß, je verhältnismäßig größer dieser Betrag an stärkerer Haut in einem Faden ist, d. h. je kleiner der Querschnitt der Faser wird, desto größer ist die Stärke und um so kleiner ist die Zugverlängerung. Als Stelle jener Oberflächenschicht kann man auch eine Oberflächenhaut annehmen die so wirkt, als ob eine Haut vorhanden wäre. Ist der Durchmesser der Faser d und der Verhältnis des Hauptquerschnitts t zu dem Querschnitt der Innern n R, so wird bei einer Maximalbeitrag von R die Faser am stärksten sein. Dies ist der Fall, wenn $t = 1/3$ ist, was aus der Gleichung $\frac{dR}{dd} = \frac{d}{dt}\left(\frac{d\,[d - t^2]}{t^4 - 4dt + 4t^2}\right) = 0$, folgt. Die Kurven, welche die Verlängerung und die Festigkeit als Funktion der Denier ausdrücken, verlaufen bei diesem Wert von $t = 1/3$ am steilsten, für kleinere Werte von t schwächer geneigt, d. h. je dünner die Faser und so rascher wächst der Einfluß jener Haut und um so geringer ist die Verlängerung. Trägt man in einem Koordinatensystem die Verlängerung als Funktion der Belastung ein so wird die Kurve um so steiler sein je dünner die Faser in dem Faden ist. Ferner kann aus den Kurven ersehen werden, welcher Zuwachs der Festigkeit jener angenommenen Haut zuzuschreiben ist, er macht bei einem Faden von 30 Denier mindestens 38% aus. Der Vergleich mit der Verlängerung die eine Faser erfährt, zeigt sich daß die Verlängerung eines zusammengesetzten Fadens derselben Anzahl Denier fast das Doppelte beträgt, die Differenz zwischen beiden Verlängerungen stellt ein Minimum dar das erreicht würde wenn jene Haut ganz verschwände so beträgt 7% der Gesamtverlängerung. Zum Vergleich mit Metallfasern wurden eine Anzahl Einzelfasern untersucht auf ihre Längenzunahme mit wachsender Belastung. Ein Vergleich ist natürlich blos mit solchen Metallfasern zulässig, die vollständig wie die Zellulosefasern unkrystallinisch sind, so daß die Oberflächenkräfte vollkommen ununterbrochen zur Wirkung kommen können. Die Zellulosefasern hatten einen Querschnitt von 1,64 · 10⁻⁴ und 3,29 · 10⁻⁴ Quadratzoll. Die Zerreißbelastung beträgt für die ersteren von 200 Denier 19 300, für die zweite von 300 Denier 41 300 M. pro Quadratzoll und die Elastizitätskonstante ergibt sich daraus zu 353 000 resp. 781 000 M. pro Quadratzoll und ist ungefähr 1/10 derjenigen eines Eisenfadens. Friedr. Martin.

Das Zellpech. (Zschr. f. angew. Chemie, Jahrg. XXV, Heft 2, durch Chemische Revue.)

Im Hamburger Bezirksverein des „Vereins deutscher Chemiker" hielt Dr. Aschbrenner einen Vortrag über Zellpech. Die schwefligsäurehaltige Ablauge, welche bei der Herstellung von Zellulose nach dem Sulfitverfahren in bedeutenden Mengen als Abfallprodukt entstand, war bisher für die Papierfabriken wertlos und führte wegen der Abwässerverunreinigung dauernd seitens der Anwohner zu Klagen und Schadensersatzansprüchen. Deshalb lag der Gedanke nahe zu sehen, ob man nicht auf irgend eine Weise die Ablauge einer rationellen Verwendung zuführen könnte. Dr. Tauman mißte diese Idee in die Praxis um, indem er die Ablauge durch Eindampfen in feste Form brachte. Hat sich ein Verfahren patentieren und stellt das feste Produkt, welches den gesetzlich geschützten Namen Zellpech erhalten hat, auf der Gewerkschaft „Pleiser" in Wehner a. Rhein fabrikmäßig her. Das spezifische Gewicht der Ablauge der Sulfitzellulosefabriken beträgt 1,06, wobei sich ihr Gehalt auf etwa 14% gelöste Stoffe beläuft, unter denen sich 4,32% freie schwefelige Säure befinden. Indem man nun das Eindampfen der Lauge bis zum Sirupkonsistenz oder noch weiter bis zur Trockne treibt, gelangt man zu technisch verwertbaren Produkten. Am besten dampft man in dupfernen Gefäßen ein, da bei der Benutzung von eisernen Kesseln vorher viel die schwefelige Säure durch Kalkmilch abgestumpft werden muß und wegen der Unannehmlichkeit sich bringt daß leicht Verstopfungen der Leitungen eintreten und daß die eingedickte Lauge oder das Zellpech für gewisse Zwecke weniger wertvoll wird, weil nur für die Gleichmäßigkeitsfärbung Kalkzusatz von Nutzen ist. In Kläuterschen Apparaten, die in sechs Stufen mit Unterdruck arbeiten, nimmt man in Walzen das Eindicken vor und gewinnt nach einem Zeitraum von 3 Stunden eine Lauge von der Konzentration von 35° Bé. Sie besteht aus etwa 20% Wasser, 1,0% anhaftenden Stoffen und 57,1% löslichen, welch letztere organischer Natur sind und in tanninähnliche und andersartige Substanzen untersuchen werden. Will man festes Zellpech gewinnen, so werden dazugehörige Trommeln aus weiteren Eindampfen verwendet, wobei es gelingt, die Konzentration in der ersten Trommel bis auf 40° Bé zu treiben, während in der zweiten schon das feste Zellpech erhalten wird. Dieses ist eine durchscheinende, kolophoniumähnliche Substanz die beim Erkalten nicht schmilzt, sondern sich zersetzt und schließlich, ohne Qualm oder Geruch zu entwickeln, verbrennt. Es handelt wahrscheinlich um Zersetzungsprodukte des Lignins und anderer Substanzen des ursprünglichen rohen Holzstoffes. Thomas le Blanche hat eine chemische Untersuchung ausgeführt, die folgendes ergeben hat

	%		Bei 10 bis 20 Teile Asche-Zusatz bestimmt. %
Wasser	11,32		
Asche	14,03		19,17
Kohlenstoff	36,21		6,03
Wasserstoff	4,44		4,41
Schwefel	3,3*	(verbrennbar)	0,68
Stickstoff	0,43		34,71
Sauerstoff	29,25		
	100,00		100,00
Fixer Kohlenstoff		25,70	44,89
Flüchtige Bestandteile		47,94	45,11
(Brennb. Substanz) zu		73,65	100,00

Heizwert in Wärmeeinheiten 3164 Wärmeeinheiten, PZ. zu 4391 Wärmeeinheiten.

Zusammensetzung und Heizwert kommen also dem des Holzes ziemlich gleich. Das Zellpech ist demnach, als Brennstoff betrachtet, ein holzähnlicher Körper, der die Eigenart besitzt, in Wasser löslich zu sein. In hervorragendem Maße eignet sich das Zellpech vermöge seiner hohen Bindekraft und Klebfähigkeit zur Herstellung von Kohlen- und Metallbriketts. Die Kohlenbriketts werden bisher fast ausschließlich unter Verwendung von Steinkohlenteerpech erzeugt, welches aber dem Zellpech deshalb unterlegen ist, weil letzteres ein größeres Bindefähigkeit sein Eigen nennt, so daß dem geringerer Zusatz dazu genügt. Weiter werden das Zellpech noch den Vorzug vor dem Teer, da es ohne Rauch und Ruß verbrennt, während sich ein Stand nicht gesundheitsschädlich ist, aber leider hat es auch Nachteile: im Gefolge, die in seinen Wasserlöslichkeit, seinem geringen Heizwert und dem hohen Preis von etwa 40 Mk. für die Tonne bestehen. Wenn das Briket durch seiner Herstellung verbraucht wird, so dürfte die Wasserlöslichkeit und damit die Lagerbeständigkeit des Zellpechs einen erheblichen Nachteil. Es sind indessen Versuche im Gange, wie verlautet mit gutem Erfolg, das Zellpech oder auch nachträglich die mit ihm hergestellten Briketts wasserunlöslich und lagerbeständig zu machen. Für die Bindetätigkeit der sogenannten „Waschberge" das sind große Halden von den bei der Aufbereitung entfallenden aschereichen Koks- und Kohlenabfällen mit bedeutendem Brennwert, der sich z. B. in Generatoren noch gut ausnützen läßt, dürfte das Zellpech sich ganz besonders gut eignen. In der Praxis ist der Erfolg noch nicht ausgeblieben und man konnte dabei den dauernden Vorteil einbringen, daß die Briketts der dieser nicht so früh auseinanderfallen. Den „Glühstand" welchen heiter Hochofenprozeß in ähnlichen Mengen abfällt und verringe seinen Eisengehalts wertvoll ist, bringt man neuerdings Zellpech in die Form von Metallbriketts. Die Gewerkschaft „Deutscher Kaiser" zu Bruchhausen stellt täglich ca. etwa 100 t Gichtstaub mit einem Zinkgehalt von 1,5% durchgo Metallbriketts her, die nur „Möllerung" im Hochofen in Menge von ungefähr 15% zugegeben werden. Die eingedickte Lauge läßt sich zur Straßenstaubbekämpfung und für Zwecke der Gerberei benutzen. In Deutschland könnte man jährlich mindestens 500,000 t Zellpech erzeugen. Felix Fritz

Bücher-Besprechungen.

Die Kunstseide. Von Dr. phil. Franz Beckers. Mit 142 in den Text gedruckten Abbildungen. — Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. — Preis Mk. 20.—

Die wachsende Bedeutung der Kunstseide kommt auch in der Literatur zum Ausdruck. Ein vorzügliches neues Werk, das sich durch streng durchgeführte Anordnung und Darstellung des Stoffes auszeichnet, ist in dem bekannten Verlag von W. Knapp vor kurzem erschienen. Das Buch wird eröffnet durch einige allgemeine Kapitel, welche die Kindringen in die späteren speziellen Verfahren sehr erleichtern. In enger Anlehnung an den Spinnvorgang der Seidenraupe wird zunächst der chemische „Spinnvorgang" in seinen allgemeinen Grundlagen erörtert, es folgt die Besprechung der allgemeinen Apparatur für die Kunstseidefabrikation, welche — von der Filtriervorrichtung für die Spinnlösung bis zur Titriermaschine für die fertige Seide — nach dem Fabrikationsgang vorgeführt wird.

Nach dieser gründlichen Vorbereitung folgt die Abhandlung der drei wichtigen, in großen angeführten Verfahren der Nitro-, Kupfer- und Viscose-Seide. An Hand der Patente und nach eigener Erfahrung werden klare Bilder von der Entwicklung und dem Stande der Fabrikationsweisen der einzelnen Gesellschaften gegeben, durch die Wegtonung alles Ueberflüssigen der den Patenten (wie Einleitung etc.) und durch prägnante Darstellung und Beschreibung war es ermöglicht, die gesamte Patentliteratur auf genauestes zu berücksichtigen. Als besonderer Vorzug sind die zahlreich eingeflochtenen kritischen Bemerkungen über den Wert der einzelnen Patente anzusehen. In einigen Kapiteln über Zellulose, Nitrocellulose, Kupferoxydhydratcellulosekverbindungen etc. hat Autor sein Bestreben stets die Grundlagen der Industrie zu berücksichtigen, betätigt.

Bei dem Abschnitt „Eigenschaften der Zellulosefäden" sind die daher angewandten Bemühungen zur Erklärung der Wesensmerkmale der Kunstseiden eingehend und kritisch gewürdigt. — Besonders ausführlich ist auch das aktuelle Problem der Kunstseide aus Acetylcellulose behandelt. — Auch die Bestrebungen, künstliche Seide aus Eiweißstoffen herzustellen, finden entsprechende Würdigung. — Einen Ueberblick über die wirtschaftliche Bedeutung und Bedeutung der Kunstseidenindustrie ermöglicht ein besonderes Schlußkapitel, dem noch die nötigen Register zur Erleichterung der Benutzung des Buches beigegeben. Das Buch kann bestens empfohlen werden, seine Hauptvorzüge sind klare Anordnung, plastische Darstellung, kritische Sichtung und eigene Erfahrungen des Autors. v.

Die Mercerisation der Baumwolle und die Appretur der mercerisierten Gewebe. von Paul Gerdes, technischer Chemiker. — Zweite völlig umgearbeitete Auflage. — Mit 28 Textfiguren. — Verlagsanstalt Julius Springer, Berlin. 1912. — Preis geb. Mk. 9.—

Das Bestreben, aus Baumwolle seidenglänzende Stoffe herzustellen, hat bekanntlich die Industrie der Kunstseide hervorgerufen und zu großer Entwicklung gebracht. Statt die Baumwolle aufzuhellen und zu Kunstseiden zu verspinnen, kann man aber auch durch bloße Imprägnierung der Baumwolle und gleichzeitige Streckung einen glänzenden Faden erzeugen, man nennt letzteres Verfahren Mercerisieren. Das Mercerisieren kann nicht nur bei Garnen, sondern auch bei Geweben angewandt werden und ist praktisch von außergroßer Bedeutung. Autor sagt mit Recht in der Einleitung zu seinem Buche, daß keine Neuerung der Textil-Industrie in den letzten Jahren ein gleich lebhaftes Interesse erregte, wie die Erzeugung des seidenähnlichen Glanzes auf Baumwolle durch ein Mercerisation in gestreckten Zustande, die Möglichkeit, erst Hilfe einer erfolgt sehr einfachen Operation der Baumwolle einen höheren Wert zu verleihen, die Verbesserung der textilen Eigenschaften und die Festigkeit des mercerisierten dazu — alles trug dazu bei, dieses Verfahren die bedeutende Entwicklung zu sichern.

Der Einfluß der Aetzlauge auf die Faser wurde im Jahre 1844 von John Mercer entdeckt, als er durch Natronlauge durch Baumwollzeug drückte, er fand, daß Baumwolle (nach Entfernung der Alkali durch Spülen in Wasser) schwerer und dichter war und größere Aufnahmekraft für Farbstoffe zeigte als gewöhnliche Baumwolle. Mercer (nach dem das Verfahren seinen Namen erhielt) erhielt aber Stirling, aber auch so legte er dieses Verfahren großen Wert bei, er erblickte dieselbe darin, „die weiß gebleichten Baumwollen- und Leinengewebe zu verdichten und feiner zu machen". Das „Mercerisieren" blieb aber zunächst in seiner Ausführung beschränkt, weil die Baumwolle zu stark in ihren Dimensionen zusammenschrumpfte. Erst die Wahrnehmung, daß durch mechanisches Strecken nicht nur das Eingehen vermieden werden kann, sondern daß auch einzelne Baumwollsorten (speziell langstapelige oder ägyptische Baumwolle) einen erhöhten, der Seide ähnlichen Glanz erlangen, rief das Interesse wieder wach und führte zu erfolgreicher und ausgedehnter Anwendung der Methode. H. A. Lowe hat in seinem englischen Patent 6452/1890 das Mercerisieren in gestreckter Zustand zuerst beschrieben, sein Verfahren aber nicht zur Anwendung bringen können, wahrscheinlich weil er dies langstapeliges Garn (Mikogen) zum Mercerisieren verwandte. Die Crefeldsche Firma Thomas & Prideaux hat im März 1895 ein Patent nachgesucht, vom „Mercerisieren eigenschaftlichen Fasern in gespannten Zustande." Im Anfang des Jahres 1896 kam das mercerisierte glanzreiche Garn auf den Markt und erregte sehr großes Aufsehen. Im Jahre 1902 wurden dann — trotz größter Bemühungen — die Patente der Krefelder Firma zum Verhängnis auseinander und das Mercerisieren in gestreckten Zustande völlig freigegeben. Die einschlägigen Patente und die gerichtlichen Entscheidungen werden ausführlich mitgeteilt und geben ein interessantes Bild eines wichtigen Patentprozesses. Autor schließt das erste Kapitel mit folgenden Ausführungen: „Wenn auch Thomas & Prideaux vom patentrechtlichen Standpunkte aus das Erfinderrecht nicht zugesprochen werden konnte, so ist es andererseits doch nicht zweifelhaft, daß Thomas & Prideaux die Erfinder der Herstellung der seidenglänzenden Baumwolle sind, ihnen gebührt das Verdienst, eine neue Industrie, die Hunderte Millionen von Werte schaffen konnte, ins Leben gerufen zu haben und ihre Erfindung kann zu den bedeutendsten der Textilindustrie gezählt werden."

Die Wichtigkeit der neuen Erfindung machte sich in erster Linie dadurch geltend, daß sie zu einer großen Anzahl Patente führte. Dieselben (vom Jahre 1894 bis Ende 1911) sind in Abschnitt II des Buches zusammengestellt und zwar in folgender Anordnung:

Patente, die sich auf eine Abänderung des Mercerisierverfahrens beziehen,
- über Garn-Mercerisierungs-Maschinen,
- Stück-Mercerisierungs-Maschinen,
- das Mercerisieren von Ketten,
- das Mercerisieren von Wirkwaren,
- das Mercerisieren von loser Baumwolle und Kardenband.

Der dritte — nur Prof. Dr. W. Hanig in Chemnitz bearbeitete — Abschnitt behandelt: Die Wirkung der Natronlauge auf Baumwolle in physikalischer und chemischer Beziehung und gibt in sehr eingehender Weise die wissenschaftlichen Grundlagen des Verfahrens.

Die Ausführung der Mercerisation in der Praxis wird im vierten Kapitel abgehandelt; zunächst sind die beim Mercerisieren im allgemeinen zu beachtenden Punkte zusammengestellt, wenn sich das Mercerisieren des Garns, Marsel das der Gewebe unterscheidet, die in Betracht kommenden Maschinen sind abgebildet und beschrieben. — Eine große Rolle beim Mercerisieren spielt natürlich

Digitized by Google

die Nitrocellulose und ihre Bindegewinnung Abschnitt V bringt hierüber eingehende Angaben — Der sechste Abschnitt behandelt die Appretur mercerisierter Gewebe Autor will über eigentlich mehr bringen, nämlich der seit dieselben der Leinwebe ohne Rücksicht auf vorherige Mercerisierung Tatsächlich gestellt sich in der Auffassung der Baumwolle und Verspinnen derselben zu Kunstfaden und mit Mercerisierung der Baumwolle ein drittes zur Erzeugung von Glanz angewendetes Verfahren der Finishes Letzteres dann einfach mechanisch durch Glättkalander geschehen die Glättkalander oder Seidenglättkalender waren schon im Jahre 1885 von Kleddons vorgeschlagen worden nur ohne Mercerisierung Seidenglanz und Baumwollglanzfaden zu erzeugen Im Jahre 1894 hat der Sachsenlaus die Benützung der Glättkalander für mercerisierte Gewebe vorgeschlagen, ohne der Kleddonschen Patent zu kennen das „Schrumpfen" ist nach Ansicht der Autoren eine unbeständige und wichtige Erfindung. Ähnlich wie der Glättkalander wirkt der Hell- oder Walzenkalander der lediglich die Verwendung wirklich tonnenartig gestellten Walzen der Ware einen größeren Glanz gibt als die mit parallel gelagerten Walzen arbeitenden Kalander — In den letzten Jahren hat dann der sogen. Permanent Finish eine außerordentliche Bedeutung erlangt er unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Glätt Finish (der Glättkalander) hauptsächlich dadurch daß die Ware nicht glänzend wird und gegen den Glätt-Finish, daß der Glanz beim nassen Bügeln nicht — oder wenigstens nicht so leicht und nicht so vollständig — verschwindet Die Entwicklung des Permanent Finish ist — noch Geldner — beständig folgendt Die erste Bestrebung den Glanzes erfolgte in der Weise daß das gerüffelte also schon glänzende Gewebe mit heißem Tuchtrm gedämpft wurde. Die zweite Methode bestand darin, daß auf das glänzende Gewebe Nitrocellulose (in verschiedenen leichtflüchtigen Mitteln gelöst) aufgetragen wurde; später folgte das Auftragen von Albumin wodurch zwar ein verminderter Glanz, aber dabei doch auch eine gute Widerstandsfähigkeit gegen feuchter Bügeln erzielt wird. Zum Schlusse erschien dann der heutige Permanent Finish der darauf basiert, daß der verkalkulierte (also der schon glänzende Gewebe) in trockenem Zustande den Glättkalander bei hoher Hitze und mit starkem Druck passiert.

Das außerordentlich klar geschriebene übersichtlich angeordnete und von großer Sachkenntnis auf dem Gebiete (einschließlich der zahlreichen Patentprozesse) zeugende Buch ist — in der schönen Spielgerschen Ausstattung — sehr zu empfehlen -s.

Patent-Bericht

Chemische Verfahren (Patentklasse 12)

D. R.-Patent Nr 245474 vom 10. 4. 1911 Dr Wilhelm Traube in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Zellulosegelen. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die wässrigen sowie auch die alkoholischen Lösungen der Alkylendiamine z. B. des Äthylendiamins, unverhältnismäßig große Mengen Kupferhydroxyd aufzunehmen vermögen. Während zur Lösung einer Molekulargewichts Kupferhydroxyd noch bei Anwendung hochkonzentrierter Ammoniak bzw Amidlösungen sehr viele Molekulargewichte Ammoniak bzw Amin nötig sind, wird noch in verdünnten z. B. nur 3prozentigen wässrigen Äthylendiaminlösungen ein Molekulargewicht Kupferhydroxyd von nur zwei Molekulargewichten Äthylendiamin in Lösung übergeführt wodurch sich die Äthylendiaminlösung scharf von der Ammoniaklösung und den Lösungen der Monamine unterscheidet. Es wurde nun weiter gefunden, daß eine wie angegeben, bereitete Kupferhydroxyd-Äthylendiaminlösung thermisch Zellulose, Zelluloseäthyl, Oxyzellulose usw auflösen vermag ähnlich der Schweizerischen Lösung Ein weitgehender Unterschied besteht indessen zwischen beiden Lösungen insofern, als für die Auflösung der Zellulose der Prozentgehalt an Ammoniak bei der Schweizerischen Lösung ein sehr hoher sein muß, während der Prozentgehalt der Kupferhydroxyd Äthylendiaminlösung an Äthylendiamin nur ein sehr geringer zu sein braucht. Schon eine nur 2—3prozentige mit Kupferhydroxyd gesättigte Äthylendiaminlösung nimmt Zellulose auf und bei Anwendung 4prozentiger mit Kupferhydroxyd gesättigter Äthylendiaminlösung erhält man mit großer Schnelligkeit Zellulosegelen von hoher Viskosität. Zur Auflösung der Zellulose aus einer solchen Lösung bedarf es natürlich nur einer um den Vielfachen geringeren Menge Säure als bei Auflösung der Zellulose aus Schweizerischer Lösung was auf die Beschaffenheit der ausfallenden Zellulose von erheblichem Einfluß ist.

Beispiel I. Zu 100 Teilen einer 4prozentigen wässrigen Äthylendiaminlösung werden 2 d Teile Kupferhydroxyd gegeben, erwärmt unter Wärmeentwicklung alsbald in Lösung gehen. Nunmehr fügt man zu der dunkelblauen Flüssigkeit etwa 4 Teile Zellulose irgendwelcher Herkunft und erhält nach dem Durcharbeiten den Gemisches eine dicke, homogene, klare Zellulosegelatine, der zur weiteren Verwendung bereit ist.

Beispiel II. In 100 Teilen einer 4prozentigen Äthylendiaminlösung werden 4 Teile Kupferhydrat gelöst und zu der so erhaltenen Flüssigkeit 7—8 Teile Zellulose gefügt die sich nach gründlichem Durcharbeiten auflösen. Man erhält eine äußerst dicke Flüssigkeit mit einem Gehalt von 7—8 Prozent gelöster Zellulose Es können z. B. Glieder der aliphatischen Reihe wie Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin usw benutzt werden. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b)

Französisches Patent 435156 D. Lemm. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Fäden, Gewebe, Garn, Seide usw. teilweise oder mit Zellulose-Gerüstfibrillen Seide Die genannten Produkte werden hergestellt aus Lösungen der Bestandteile natürlicher rohen oder gebrauchter Seide aller Art, wilden Seide, Raupenseide oder Spinnenseide die versponnen, gefärbt oder gegossen werden mit Hilfe der für diesen Zweck bekannten Vorrichtungen. Die Erfindung beruht auf folgenden Tatsachen A) Eine ammoniakalische Zinklösung besonders eine ammoniakalische Zinkkarbonatlösung, löst die Seide die bringt aber das Fibroin nur zum Quellen wodurch es leichten verfällt. Diese Lösung löst Zellulose nicht auf Ammoniakalische Zinklösungen können daher in der Kälte zum Entbasten von Naturseide verwendet werden sofern nur das Lösungsmittel dann durch Auswaschen entfernt. B) Eine ammoniakalische Nickellösung besonders eine ammoniakalische Nickelkarbonatlösung, löst in der Kälte Naturseide Serizin und Fibroin aber besonders Serizin sogar stärker als die Zinklösung Zellulose löst diese Lösung nicht auf Ammoniakalische Nickellösungen können also zum Entbasten von Seide in der Kälte verwendet werden, wenn man vorsichtig arbeitet und die Einwirkung nicht zu lange andauern läßt. C) Eine ammoniakalische Kupferlösung besonders eine ammoniakalische Kupferkarbonatlösung löst in der Kälte Rohseide Serizin und Fibroin wie Zellulose aber ihre lösende Wirkung auf Serizin ist viel langsamer als die der vorhergehenden Lösung besonders ohne Fibroin oder Zellulose Die drei Metalle Zink, Nickel und Kupfer haben, als Karbonate in Ammoniak gelöst eine lösende Wirkung für den äußeren Teil des Seidenfaser das Serizin oder oxydierte Fibroin. Nickel und Kupfer wirken unter denselben Bedingungen auch auf Fibroin ein. Kupfer allein löst Fibroin und Zellulose D Entschält man natürliche Seide mit ammoniakalischer Zinkkarbonatlösung oder tränkt man entschälte Seide mit solcher Lösung so löst sie sich viel schneller in Nickel- oder Kupferlösung als wenn man allein mit diesen Lösungen arbeitet und mit dicht mit Zinklösung gut behandelte Seide. E) Will man Naturseide in Lösung bringen, so verwendet man vorteilhafter gemischte Nickel-Kupfer- oder Nickel-Zink-Kupferlösungen als Nickel- oder Kupferlösungen. F) Will man entschälte Seide in Lösung bringen, so benutzt man, wenn man nur die Metall haben will, dieser Kupfer- als Nickellösungen, weil Kupferlösungen mehr Fibroin lösen gestatten. Das der Kupferkarbonat in seinem Ammoniak ebenso löslich ist wie in Ammoniak, welches mit Nickelkarbonat gesättigt ist und das Lösungsvermögen der beiden Metalle gegenüber entschälter Seide sich ergänzt, so dann es für die Fadenbildung von Interesse sein gemischte ammoniakalische Lösungen von Nickel- und Kupferkarbonat zu verwenden, die die beiden Metalle in stärkster Konzentration enthalten Man löst dazu zuerst Nickelkarbonat in Ammoniak, indem man die Flüssigkeit die ein Sättigung mit Ammoniakgas behandelt, dann gibt man unter fortgesetztem Ammoniakzuleiten das Kupferkarbonat zu Man erhält so die stärkste Seiden- oder Zelluloselösung Beim Lösen entschälter Seide ist es vorteilhaft, die Faser in ammoniakalischen Zinkkarbonatlösung zu weichen oder diese ammoniakalische Lösung der gemischten Lösung zumischen. G) Zur Trennung von Seide und Wolle z Geweben behandelt man den Stoff mit Kupfer-Nickellösung die die Seide, entschält oder nicht entschält auflöst, die Wolle aber nicht. Will man Seide von Baumwolle trennen, so kann man Kupferlösung nicht benutzen, sondern nur Nickellösung nehmen. Zweckmäßig entbastet man vorher die Seide nach den oben angegebenen Verfahren. H) Ammoniakalische Kupferlösungen lösen Zellulose, man kann also einer Seidenlösung jede Menge Zellulose zusetzen, indem man entweder Zellulose gleichzeitig vor oder nach der Seide löst oder indem man einer Seidenlösung eine besonders hergestellte Zelluloselösung zusetzt. I) Rohe Seide enthält oft weniger als 30% Serizin. Dies ist ein in Wasser teilweise löslicher Gummi der die Festigkeit der Seide nicht erhöht. Um einen reinen Fibroinfaden zu erhalten, ist es angezeigt die zur Fadenbildung dienende Seide so vollkommen wie möglich zu entbasten. Hat man mit ammoniakalischen Zinklösungen entbastet, so ist es zweckmäßig den Fibroinfaden erneut oder eine Reinigung zu überziehen, indem man die in die Lösung eintaucht, die zum Entbasten gedient hat. Da Serizin oxydiertes Fibroin ist, ist es vorteilhaft es mit Zink oder Aluminium zu reduzieren und es dann den Spinnlösungen zumischen besondere Lösungen von Seide und Zellulose. K) Die reinen oder gemischten Seidenlösungen können zum Beschweren von Kunstseidefäden, Geweben aus Naturseide, Fäden oder Geweben aus Hanf Leinen, Hanfe oder Baumwolle gewöhnlichen oder mercerisierten, dienen L) Statt des Ammoniaks können sich Methylamin oder Gemische von Methylaminen mit Ammoniak zur Herstellung der ammoniakalischen Metallsalzlösungen benutzen. Die Herstellung der zur Fadenbildung dienenden Lösungen geschieht in geschlossenen oder Röhrwerk versehenen Gefäßen den Verspinnen nach den in der Kunstseidenindustrie üblichen Verfahren Als Fällbäder dienen saure Lösungen zum Beispiel verdünnte Salzsäure, die freien Chlor enthält, welches den Faden bei seiner Bildung bleicht. Bei Verwendung von Schwefelsäure oder Essigsäure setzt man noch Wasserstoffsuperoxyd zu. Die Wiedergewinnung des Lösungsmittel geschieht in bekannter Weise. Um Produkte von gleichmäßiger Beschaffenheit und Wider-

Google

standfähigkeit zu erhalten, ist es zweckmäßig, den Gehalt der Füllkörper im Ölum gleichmäßig zu halten. Die Metalle und das Ammoniak werden in folgender Weise wiedergewonnen. Die Metalle werden als Schwefelmetallen gefällt und die mineralisierte Flüssigkeit mit Kalkmilch in einer Destillationskolonne versetzt. Zum Füllen benutzte Essigsäure wird nach dem Abtreiben des Ammoniaks als essigsaurer Kalk abgezogen, das Ammoniak wird in einer zweiten Kolonne aufgefangen und wieder verwendet. H.

Patentanspruch Patent Nr. 435989 C. M. Sandmann Verfahren zur Herstellung eines Kunstleders. Die Erfindung betrifft die Herstellung eines Ersatzes für tierisches Leder aus pflanzlichen Stoffen, das das Tierleder in allen seinen Anwendungen ersetzen soll, besonders bei der Geschirrmacherei, Sattlerei, Tapezierarbeiten, im Wagenbau und bei der Herstellung von Polstern. Das nach der Erfindung hergestellte Produkt hat vor tierischem Leder den Vorzug der Biegsamkeit der Gleichbreite, er ist haltbar, hat eine lange Faser und einen ungewöhnlich dichten Grid. Zur Herstellung des Haarersatzes dienen Alfa- und Agaveresern, aus denen man 100 kg in gutrocknetem bzw. entbastetem Zustande in einem Autoklaven mit 1500 l Wasser und 23 l Natronlauge von 36° B. 4 Stunden lang bei etwa 4 Atm. kocht. Nach dem Fallen des Druckes entleert man den Autoklaven und wäscht mit viel Wasser aus. Diese Behandlung dient dazu, die Fasern zu reinigen und sie für die spätere Behandlung geeigneter zu machen. Die weitere Behandlung ist verschieden, je nachdem man rohes, gebleichtes oder gefärbtes Kunsthaar erzielen will. Für rohes Kunsthaar bringt man die rohe Natronlauge gekochte Faser in ein Bad, welches auf 100 l Wasser 1 l Schwefelsäure enthält, wäscht dann bis zum Verschwinden der Säure und trocknet. Für gebleichtes Kunsthaar bringt man die Faser nach dem Laugenbade in ein Bad, welches auf 100 l Wasser 400 g Chlorkalk enthält, rührt von Zeit zu Zeit um, spült nach 8 Stunden mit engesäuertem Wasser und trocknet. Zur Herstellung gefärbten Haares bringt man die mit Lauge vorbehandelten Fasern in ein drittes Bad von Natronlauge von 18° B. Darin läßt man sie etwa 1½ Stunden gren ab, um die Lauge nach Möglichkeit wiederzugewinnen, und behandelt die Fasern in der oben angegebenen Weise weiter. In allen Fällen wird die Faser schließlich durch einen Wolf genommen, der die Fasern von einander trennt. S.

Patentanspruch Patent Nr. 431186. Samuel Hannelius in Industriville. Neue Fäden und Schnüre aus Papier. Die Fäden oder Schnüre werden hergestellt aus gewöhnlichem Papierbrei, dem ein pflanzlicher Gummi, der in Wasser ohne Mitverwendung schädlicher Mittel auflösbar ist, zugesetzt ist. Besonders geeignet wird Colonastagummi, der in Japan ein Handelsprodukt bildet. Außer dem Gummi werden hygroskopische Stoffe wie Glycerin, Zucker oder Kochsalz zugesetzt, um dem Faden die nötige Feuchtigkeit zu verleihen. Der Zusatz des Gummis geschieht während der Herstellung des Papiers oder zu dem fertigen Papier nach dem Zusatz der hygroskopischen Stoffe und vor der Überführung des Stoffes in Fäden. Man kann auch den Faden in der bekannten Weise wasserdicht machen und ihn in die Lösung des pflanzlichen Gummis tauchen und gleichzeitig oder danach oder nach dem Trocknen mit den hygroskopischen Mischung behandeln. Die Menge der Gummis auf Trockengewicht berechnet beträgt zweckmäßig ein Zehntel bis die Hälfte der Fadens, an Glycerin wird dem Faden auf Hundertteil seines Gewichtes zugesetzt. Dem so hergestellten Faden wird beträchtliche mechanische Widerstandsfähigkeit gegen Zug und Abscheuerung, Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und Wasser nachgerühmt, die mittels des Fadens hergestellten Stoffe sollen reiß- und knitterfest, sowie wasser- und fettdicht sein. Der Faden dient zur Herstellung von Kleidern, Planen, Decken, Polster- und Passementarieartikeln, sowie zu Bekleidungszwecken, Schläuchen, isolierenden Überzügen, Kabeln usw. S.

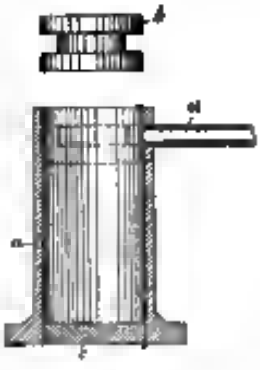
Patentanspruch Patent 430 146. J. E. Haudenschild Zellulosepapierbahn aus Neubildung von Stand oder anderen in der Patentbeschreibung verwendeten Stoffen. Eine Zellulosebildung wird in Bandform gefällt und das Band nach dem Fixieren und Trocknen gaufriert oder in anderer Weise verziert. Das Band wird dann in feine Streifen zerschnitten von der Breite, die man für die weitere Verarbeitung haben will. Das Färben und Appretieren der Produkte kann in jeder beliebigen Weise erfolgen. S.

Patentanspruch Patent 436 146. J. E. Haudenschild Zellulosepapierbahn aus Neubildung von Stand oder anderen in der Patentbeschreibung verwendeten Stoffen. Ein durchlässiges oder nicht durchlässiges Gewebe wird auf beiden Seiten mit einer feinen Lage von Zellulose überzogen, die durch Auftüllen einer wässrigen Zellulosebildung erhalten worden ist. Um die Zellulosesschichten auf dem Gewebe gut haften zu machen, wird ein Klebstoff verwendet und die Lagen werden durch Pressen verdichtet. Das so überzogene Gewebe wird dann in feine Streifen von der gewünschten Breite zerschnitten. Durch Verwendung verschiedener hergestellter Gewebe oder verschiedenartiger Nachbehandlung des gefärbten Produktes lassen sich die verschiedensten Wirkungen erzielen. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R. Patent Nr. 243317 vom 14. 1. 1911. Dr. Gustav Mullen, Dr. Julius Hamburg und Dr. Gabriel Julius in Wien. Verfahren zur Herstellung eines neuen plastischen Mittels. Man verwendet den durch Zusatz von Blutsalzen in Alkalien und durch Fällung mit Säure in bekannter Weise erhaltenen Niederschlag aus sulfurierten Ölen und gegebenenfalls mit einer Kautschuklösung und behandelt das Gemisch nach Zusatz von Füllmitteln mit Formaldehyd. Bei der Ausführung des Verfahrens geht man in der Weise vor, daß man eine gewisse Menge z. B. 50 kg mit geeigneten Vorrichtungen zerkleinerten Blutsalzes mit etwa 3 l einer Natronlauge von 40° Bé versetzt, der Masse mit etwa 300 l Wasser verdünnt und hierauf bis zur Lösung erwärmt. In der Lösung werden gegebenenfalls etwa 300 kg unzerkleinerten Blutsalzes eingetragen, und demselben wird das Gemisch unter mäßigem Rühren mit einer 31 proz. Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Der dabei hierbei aus der erhaltenen Flüssigkeit abscheidende Blutsalzniederschlag wird in geeigneter Weise abfiltriert. Das abfließende Filtrat darf keine oder eine nur sehr schwache Zinnchloridreaktion aufweisen. Von oben nach der Ausfällung wird die Mischflüssigkeit mit einer entsprechenden Menge — 4 kg — Türkischrotöl versetzt. Unter Umständen empfiehlt es sich, für spezielle Bedarfszwecke noch eine kleine Menge einer etwa 1 proz. Lösung von Kautschuk in den üblichen Lösungsmitteln einzurühren. Für den Fall, daß Füllmittel, insbesondere die Rückstände gepreßter Gehaltes, einverleibt werden sollen, werden diese in feinst pulverisierter Form und 10 % zweckentsprechender Verdünnungen in die Masse gleichmäßig verteilt. Selbstverständlich können die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile in weiten Grenzen schwanken. Die so vorbereitete Masse wird entweder vor oder nach erfolgter Pressung der Einwirkung von dünstigem oder gasförmigem Formaldehyd ausgesetzt. Nach dem Trocknen kann die Masse auf beliebige Gebrauchsgegenstände verarbeitet werden. K.

D. R. Patent Nr. 245000 vom 18. VI. 1909. William Hendrick Hyam in Flandway, London, und Percy Douglas Fane in South Croydon, Surrey, Engl. Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk aus Abfällen von Hilfs und Dunst. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäß dem Unionsvertrage vom 20. März 1883 14. Dezember 1904 die Priorität auf Grund der Anmeldung in England vom 27. Juni 1908 anerkannt.) Ein großer Teil der Schwierigkeiten, welches die Undurchführung von altem vulkanisiertem Kautschuk und Vulkanit in neue Formen durch Wärme und Druck darbietet, ist der Anwesenheit von atmosphärischer Luft in dem Alt- oder Abfallmaterial zuzuschreiben. Die eingeschlossene Luft setzt ähnlich der unter Anwendung von Druck stattfindenden Vereinigung des Materials an einer einheitlichen Masse einen mechanischen Widerstand entgegen und beeinflußt überdies die Neigung, die Oxydation des Materials einzuleiten und zu unterhalten wenn behufs Erweichung desselben Wärme angewendet wird. Der vorliegenden Erfindung gemäß wird aus das Material, um seine Behandlung zu erleichtern, in einen geschlossenen Behälter gebracht, aus welchem die Luft abgesogen wird. Der Behälter wird in bekannter Weise erwärmt und der Material unter entsprechenden Druck unterworfen, um eine Masse von dünnflüssiger Beschaffenheit zu erzeugen. Das Material kann zu Beginn der Behandlung vermahlen oder in kleine Stücke zerschnitten werden, es ist jedoch durchaus nicht nötig, die Zerteilung des Materials weiter zu treiben als bis zur Erzielung von Stücken, die ihre Einführung in die Form oder in einen sonstigen Behälter, in welchem die eingegebene Behandlung durchgeführt werden soll, gestatten. Es ist sogar nicht wünschenswert, die sogenannte zerfaserte Struktur des Kautschuks durch zu weit gehendes Zermahlen zu zerstören. Die Abbildung zeigt eine zum Wiederformen von Altkautschuk zu neuen zylindrischen Pfropfen geeignete Form. Es ist ein Metallzylinder, in dessen oberes Ende ein Pfropf d dicht paßt, während das untere Zylinderende mit einem dicht schließenden abnehmbaren Pfropf e versehen ist. d ist am Ansatzrohr durch welches die Luft aus dem Zylinder a abgesogen werden kann. Nachdem der Boden der Zylinders mittels des Pfropfes e verschlossen worden ist, wird der vermahlene oder sonstwie zerkleinerte Kautschuk in den Zylinder eingebracht und der Pfropf d, nachdem in das obere Ende desselben eingeführt. Inzwischen wird an der Rohr d eine Saugpumpe angeschlossen und die Luft abgesogen. Zum Erhitzen des Zylinders kann heißer Sand oder eine sonstige geeignete Wärmequelle dienen. Auf den oberen Pfropf d kann nicht eine Schraube oder entsprechender Druck angewendet werden, durch welchen der Pfropf allmählich auf die Kautschukmasse heruntergepreßt und diese vermahlen wird, sich so einem einheitlichen Stück zu vereinigen, während nach dem Erkalten ein glatt scheinender homogener Block der Form zu entnehmen ist. Es wurde gefunden, daß bei Anwendung der Vakuum einer vulkanisierten Kautschuk und Hartkautschuk bei Temperaturen von 150 bis 200° C. ein das Erweichen unter Druck geeignet. K.



D. R. Patent Nr. 245 [illegible] vom 20. XII. 1910. Rudolf Mannel in Wien. Verfahren zur Herstellung eines [illegible]

Digitized by Google

[illegible] für Kämmpapier. Horn- und Hornabfälle werden in Stäbchen in einer Pottaschenlauge entfettet, aufgelockert und dann mittels Bürsten, im zweckmäßigsten mittels rotierender Metallbürsten, gereinigt. Sodann wird der Stoff zerkleinert und gut gewaschen. Hierauf wird das Material einer leichten Pressung unterzogen, um Wasser darin zu entfernen. Nach dem Trocknen wird der Stoff gefärbt. Die Färbung kann aber auch in Form einer Beizung des noch nicht ganz fertig gepreßten perlenen Platten vorgenommen werden, da die Farbe die rund perlenen Platten leichter durchdringt. Wenn der Stoff in dieser Art fertiggestellt ist, wird er in Wasser getaucht, dann etwa 12 Stunden lang gelassen und sodann ohne Anwendung von Bindemitteln bei einer Temperatur von 100 bis 160° C einem Druck von 15 bis 200 Atm. ausgesetzt. Die so erhaltenen Platten werden in eine 30- bis 40%ige wässerige Lösung von Weinsteinsäure gelegt und etwa 6 Stunden darin gelassen. Nachher werden die Platten je nach ihrer Dicke 6 bis 12 Stunden lang in ein Glycerinbad gelegt, wobei ein Teil des Glycerins in die Platten eindringt. Um ein vollständiges Eindringen des Glycerins zu ermöglichen, nehmen die Platten nochmals unterhalb Preßplatten, die auf 40 bis 50° erwärmt sind, gepreßt werden. Dadurch erhalten die Platten das nötige Elastizität. Das so erhaltene Material ist vollständig homogen und nahezu durchsichtig, während nach den bekannten Verfahren nur eine schwarze oder braune Masse erhalten werden könnte, die nicht transparent und auch nicht genügend elastisch ist, so daß sie leicht rissig wird und sich schlecht zur Verarbeitung eignet. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Zusammenschlußbestrebungen in der Kunstseide-Industrie. Die in letzter Zeit von erfahrenen Seiten gebrachte Meldung daß Bestrebungen in der Schweiz bestehen, alle europäischen Kunstseidefabriken zu einem Kartell zusammenzuschließen, eilen den Tatsachen voraus. Seit Mitte vergangenen Jahres wurden zwischen der Gruppe der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld mit Tochter-Unternehmungen in Oesterreich, Frankreich und England der Gruppe der Soie de Vienne in Paris mit Zweiggesellschaften in Belgien, Italien, Spanien, Rußland und der Schweiz und der englischen Firma Courtauld & Co. in Coventry mit einer Zweigniederlassung in den Vereinigten Staaten Verhandlungen gepflogen, die die Herbeiführung einer Interessen-Gemeinschaft zum Austausch der patente, technischen Erfahrungen und Verbesserungen bezweckten. Da alle drei genannten Gruppen, außer jeder ihnen zur Verfügung stehenden Verfahren, Patente besitzen, die als Ausgangspunkt für Herstellung von Kunstseide das Viscoseverfahren haben, so war damit eine natürliche Grundlage für Verhandlungen gegeben, die über technische Fragen hinaus und zu Verständigungen über die Preispolitik und über die Absatz- und Erzeugungs-Verhältnisse führten. Wenn auch soweit wir unterrichtet sind, der endgültige Abschluß der Verträge erst in der nächsten Zeit zu erwarten ist und dann auch erst zu treffen sein wird, wie weit die Kartellierung durchgeführt ist, so wird doch bereits mit dem 1. Januar die Geschäftshandhabung der in Frage kommenden Gesellschaften nach den Grundsätzen der erzielten Vereinbarungen geführt. Die Interessengemeinschaft umfaßt also den weitaus größten Teil der Fabriken, die nach dem Glanzstoff- und nach dem Viscose-Verfahren arbeiten. Abseits dieses Zusammenschlusses stehen die Nitro-Kunstseidefabriken, die in Deutschland, Frankreich, Italien, Rußland und besonders in Belgien Betriebsstätten besitzen. Es hat sich gezeigt, daß das Nitro-Verfahren in den letzten Jahren neuen Mitbewerbern hinsichtlich der Herstellungskosten überholt ist, und daß eigentlich nur die Belgischen dabei infolge besonders günstiger Verhältnisse die hier wiederholt erörterte Rentabilität, wirtschaftlich arbeiten. Ob neue Verfahren, mit deren mehrere Unternehmungen dieser Gruppe nach ihren Veröffentlichungen Versuche anstellen, [illegible] die Dauerversuchen eingeführt werden können und sich erwiesen gestatten lassen, muß abgewartet werden. Trotzdem dürfen wohl heute die Nitro-Kunstseidefabriken für den Markt noch einen Faktor mit dem gerechnet werden muß und es läßt daher die Vermutung nahe daß man auch diese Gruppe in die Kartellierungsbestrebungen hineinbeziehen würde. Verhandlungen nach dieser Richtung haben bisherige wie bereits erwähnt, nicht stattgefunden und es muß als zweifelhaft angesehen werden, ob vor einer weiteren Klärung der Lage und der Entwicklung der Kunstseidemärkte Neigung dazu vorhanden ist. Zu berücksichtigen ist noch, daß es sich bei einer weiteren Ausdehnung der Interessengemeinschaft an den bisherigen Gebilden um Vereinbarungen zwischen Gruppen handeln würde, die nach verschiedenen Verfahren arbeiten, was eine Verständigung nicht erleichtert. Zum Schluß erübrigt noch die Frage aufgeworfen werden, ob eine Industrie deren Material immer noch erst in der Einführung begriffen und auf neue Verwendungsgebiete angewiesen ist, damit Platz in der Verarbeitung also noch nicht gefestigt ist, erst einer allgemeinen Kartellierung geeignet ist. (Köln. Ztg.)

Kunstseide. Auf [illegible] 1912. Seit September/Oktober vorigen Jahres wird in Rohmaterial nicht mehr gehandelt, weil die maßgebenden Betriebe ihre Eigenproduktionen auf das Jahr 1912 verschlossen haben und weitere Orders nicht mehr annehmen können. Von allen Seiten aber vernimmt man, daß das Jahr 1912 ein der Kunstseide besonders günstiges sein und [illegible] Aus dem Vogtlande und von dem Wuppertale den deutschen Hauptzentren der Kunstseidenkonsums wird mit lebhaften Eifer nach diesem Rohmaterial gemeldet und [illegible] Webereien hat Kunstseide bedeutend aufgenommen und nimmt große Quantitäten aus dem Markte. Wenn also in der letzten Hälfte des Jahres 1911 dem Fehlen gewisser Absatzmärkte die Kunstseidefabriken in der Lage waren, ihre Produktionen [illegible] zu lassen die Wiederbelebung im Vorjahre fehlenden Märkte darauf schließen, daß in diesem Jahre in Kunstseide wieder eine Nachfrage tritt, wie wir sie im Laufe der letzten fünf Jahre zweimal erlebt haben. In günstiger Weise für den Verbraucher unterscheidet sich bis jetzt die diesjährige Hochkonjunktur der Kunstseide von den früheren. Die Kunstseidefabriken haben trotz gesteigerter Anspannung ihrer Betriebe nicht vermocht, die Preise wieder auf die Jahresmitte Niveau zu bringen, geschweige denn sie ins Medioe zu stützen wie früher. Das hat seinen Grund darin, daß die kleineren Zwirner den Erzeugnisse die verhältnismäßig große Quantitäten Kunstseide [illegible] gewisse dadurch aus den verschiedensten Gründen dem Fortschritt ihrer Abnehmer nicht Widerstand genug entgegensetzen können und dadurch veranlaßt werden so lange ohne Aufschlag zu verkaufen, bis [illegible] das letzte Quantum des noch günstig eingedeckten Quantums dem Käufer ausgeliefert ist. Nur einige [illegible] Zwirnereien zahlen einen verhältnismäßig geringen Aufschlag durch, weil sie bei der Größe ihrer Bedarfes naturgemäß früher die höheren Forderungen der Kunstseidefabriken zahlen mußten, als die kleinen Zwirner. Aus diesem Grunde konnten auch die Kunstseidefabriken nur den verhältnismäßig kleinen Aufschlag von 1 Mk. bis 1,25 Mk. per Kilogramm seit September vorigen Jahres durchsetzen und begingen [illegible] der Hitze der in den letzten Jahren leider eingerissenen Orderjagd das Fehler [illegible] früh auszuverkaufen, wodurch sie von den allgemeinen Marktlage jetzt wenig profitieren können. Derjenige [illegible] der jetzt noch pro 1912 kaufen will, wird unerwähnlich diesen Fehler büßen müssen, indem er für die kleinen noch disponiblen Quantitäten höhere Preise bezahlen und noch [illegible] vielleicht noch derjenigen Sorten bedienen muß, die er einmal in seiner Fabrikation nicht mit Vorteil verwerten könnte. Den Kunstseidefabriken dürfte selbst bei einem weiteren Aufschlag wenig Nutzen. Die unerwartet gekommene Erhöhung des Spritzupreises im Herbst vorigen Jahres hat aber mitgenommen. Erst neuerdings meldete die Deutsche Spritzusentrale einen weiteren Aufschlag von 3 Mark per Hektoliter. Das bedeutet für ein Kilo Kunstseide abermals 30 Pfg. Mehrkosten. (Chem. Tageblatt.)

Gesetze und Verordnungen.

Vorschriften für die Heimarbeit mit Zelluloidwaren. Wie das sächsische Ministerium des Innern in einer Verordnung ausführt, würden in Fabriken hergestellte Zelluloidwaren vielfach durch Heimarbeiter weiter bearbeitet oder verarbeitet. Zelluloid sei nicht nur als überaus leicht entzündlicher Körper, sondern auch deshalb in hohem Grade gefährlich, daß bei dem Verbrennen Blausäure entstehe. Versuche im Leipziger hygienischen Institut hätten ergeben, daß 3 g Zelluloidabfälle beim Verbrennen in freier Luft etwa [illegible] mg [illegible] Blausäure lieferten, die zum Tode eines Menschen hinreicht. Die Arbeitsräume der Heimarbeiter seien meist niedrig und schmutzig, die Fenster hätten oft nur einen einzigen Ausgang. Auch würde in der Regel unter nicht unbeträchtliche Menge von Zelluloidwaren durchbrennt und aufbewahrt. Es pflegten sich zu ihnen häufig Kinder aufzuhalten, die Zelluloidwaren würden zumeist von Frauen und jugendlichen Personen bearbeitet, die bei Ausbruch eines schnell um sich greifenden Brandes die Ruhe und Besonnenheit verlieren. Da die Vorschriften der Verordnung vom 29. November 1909 über [illegible] entzündliche und explosionsgefährliche Stoffe und [illegible] auf diese kleinen Betriebe nicht unmittelbar anwendbar seien, so sollten die Gewerbeinspektoren und die Gewerbeaufsichtsbeamten angewiesen werden, dahin zu wirken, daß die Unternehmer der Heimarbeiter jeweilig nur Zelluloidwaren im Gesamtgewicht von höchstens 1 kg in das Haus geben und es sei weiter Zelluloidwaren vorzubringen, wenn die früheren vollständig abgeliefert seien. Zu jeder Unternehmer der Heimarbeiter bei der Übergabe von Zelluloidwaren [illegible] die große Feuergefährlichkeit des Zelluloids und auf die bei seinem Verbrennen entstehenden giftigen Gase [illegible] und ihnen das dazu angefertigte Merkblatt [illegible] bestehen von die Kreishauptmannschaft C. [illegible] in Dresden-Neustadt) zuhändigen.

Rechtsstreite.

Die **Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.** in Elberfeld schreiben: [illegible] der Generalversammlung unserer Gesellschaft am 27. März hat ein durch einen Aktionär legitimierte Aktionär Anfragen über die Lage zum Prozeß mit den Vereinigten Kunstseidefabriken Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. und der Hanauer Kunstseidefabrik

Digitized by Google

Akt.-Ges. in Hanau gestellt. Dieser Ihre war der Rechtsbeistand einer dritten Kunstseidefabrik gegen die verschiedenen Zivilprozesse und ein Strafverfahren wegen Patentverletzung anhängig und die von der Patentkammer des Landgerichts Dresden bereits in einer Sache verurteilt ist. Auf die Erwiderung, daß es nicht der Gepflogenheit der Gesellschaft und auch nicht ihren Interessen entspreche, sich öffentlich über anhängende Prozesse zu äußern, beantragte der betreffende Aktionär unter Hinweis auf eine Besprechung der in mit den Direktoren der Vereinigten Kunstseidefabriken Aktien-Ges. in Frankfurt a. M. gehabt habe die Rückstellung von Mk. 3 200 000 aus dem Jahresgewinn im Hinblick auf das gelegentlich gemeldete Schadenersatzverfahren. Es wurde ihm u. a. hierauf erwidert, daß die derzeitige Leitung Anlaß dazu gebe, für Schadenersatzansprüche Rückstellungen zu machen, daß die Gesellschaft die Aussicht für alle Eventualitäten hinreichend mit großen liquiden Mitteln zu gestatten und Nach Anführungen der Aktionäre in dieser Richtung Stellung genommen worden, weshalb wir im Interesse unserer Aktionäre hier nur bemerken. Die Vereinigten Kunstseidefabriken Akt.-Ges. sind von dem Fürsten von Donnersmarck wegen Verletzung eines aus jetzt gelöschten Patentes verklagt worden. Der Prozeß schwebt noch in ersten Instanz. Außerdem hat das Landgericht Berlin I unterm 30. Juni 1911 eine einstweilige Verfügung erlassen, nach welcher den Beklagten verboten wird, ihre unmittelbaren Verbindungen Tätigkeit fortzusetzen. Diese einstweilige Verfügung ist gegen Kaution von Mk. 20 000 für vorläufig aufgehoben worden, die Kaution wurde hinterlegt. Die Berufung gegen die am 1. November 1911 erlassene einstweilige Verfügung aufgehoben, weil die Partei verletzung nicht glaubhaft gemacht erscheint. — Der Lauf des Rechtsstreites ist angeführt, daß es nicht ausgeschlossen erscheint, daß auf Grund der im Hauptverfahren zu gewärtigenden weiteren Aufklärungen eine solche einschneidende Auslegung des Patentes zu erwarten ist, wie auch die Beweisaufnahme im Hauptprozeß bezüglich der Art und Weise das von den Beklagten demnächst Verfahren zu einem anderen Ergebnis als dem jetzigen führen kann. Dieser Umstand bestätigt es, daß es auch in dem Hauptprozeß der gegen die Frankfurter Firma wegen Patentverletzung noch schwebt, die Verhandlung ein Sachverständigen zum Urteil beschlossen worden ist. Es wird also abzuwarten sein, ob nicht dieser Sach erstattige bestätigen wird, daß die Frankfurter Firma tatsächlich mit dem Patent verletzt hat. Trotzdem hat die Frankfurter Gesellschaft den Fürsten von Donnersmarck eine Klage auf Schadenersatz wegen unter einstweiligen Verfügung eingereicht. Das Gericht die über die Verhandlung angesetzt, bis über den Patentverletzungsprozeß entschieden ist. Außerdem hat die Gesellschaft gegen unsere Firma eine Klage auf Schadenersatz wegen Mk. 500 000 erhoben. Um diesen Betrag will sie dadurch geschädigt worden sein, weil wir vor dem Ankauf ihrer gutbezahlten Seide gewarnt und sie auch sonst geschädigt haben sollen. Irgend ein Beweismittel für diese Behauptungen ist in der Klagesache nicht angegeben. Ein Termin hat in dieser Sache nicht stattgefunden. Unsere Aktionäre werden hiernach selbst ermessen können, ob ein Grund zur Beunruhigung vorliegt.

Unglücksfälle

Am 1. März ereignete sich in der Linoleumfabrik in Heegermühle bei Eberswalde beim Kochen von Linoleum in Magnesiumpulver ein folgenschweres Unglücksfall. Man hatte versucht, das Verfahren des deutschen Patentes Nr. 201 946 zu verfolgen und plötzlich trat Entzündung des Leinöls durch die dabei entstehende Reaktionswärme das Oel entflammt, wodurch nach kurzer Zeit die im Dämpfer angesammelten Gase zur Explosion gebracht wurden. Die Folgen waren so entsetzlich, daß eine ganze Anzahl von Personen mit dem brennenden siedendheißen Oele überschüttet wurden und schwere Verletzungen erlitten. Da sind der Einwirkung von Magnesium und Leinöl Wasserstoffgas entwickelt, so haben wir hier auch wahrscheinlich eine Knallgasexplosion vor sich.

Ueber eine verhängnisvolle Explosion in einer Gummifabrik, welche sich an einer Sieromas hier ereignet wurde, ist gerade berichtet. Die Explosion wird beim Abnehmen des gummierten Stoffes von der Walze durch einen von dem bedienenden Arbeiter beobachteten Funken eingeleitet und verursacht eine zweite Explosion im Betriebsraum selbst, welcher mit Benzingasen angefüllt war. Der im Betriebe befindliche Ventilator war bei dem diesen, die Verdampfung des Benzin begünstigenden Jahreszeiten Sommers nicht imstande für genügende Ventilation zu sorgen. In demselben Raume befanden sich außer zwei Stammhaustellen verschiedene Mischbäume und Lösegefäße für die Herstellung der Benzin-Grundlösung und ca. 20 Standgefäße mit dem Tagesquantum der fertigen Masse. Die Benzinverdampfung war daher eine recht reichliche. Es handelte sich um eine Funkenerzeugung infolge elektrischer Spannung, welche durch die Reibung des gummierten Stoffes erzeugt wurde. Die Apparate waren zwar auf Grund einer früheren Beschädigung geerdet, die Erdung wurde aber in einem unzulänglichen Wege angeleitet, denn die Ableitung zur Erde mußte in einer Tiefe von noch nicht 1 m, also in einem infolge des abnormen warmen Wetters austrockenen Boden. Die Erdung muß unbedingt ausgemäß durch Anbringung von zweckmäßigen Abzweigungen an den Metallen Wasserrohren angeschlossen werden, wenn die unzulässigen Spannungen schnell in der feuchte Erdreich abgeleitet werden sollen. Da bei Anbringung der Leitung an den Gegenstand keine Sicherheit gegeben ist, die nicht die Schmierung des Gegenstandes die Walze bindet. — Die Explosion ist erfolgt als Opfer drei Tote und zwei Schwerverletzte. Im Anschluß daran berichtete der Referent über zwei weitere Explosionen, welche an einer Mischwalze zur Herstellung von Linoleum-Aufbestreuung wie eine vor dem Mischpressel mit Benzin angefeuchtet wird, und an einer Mischtrommel für Benzin-Gummilösung entstanden ist. In ersterem Falle hatte höchstwahrscheinlich ein Fremdkörper (Stein- oder Eisenstück) den Anlaß zur Funkenerzeugung gegeben, während im letzteren Falle die Anschuldigung nach die Funkenbildung durch in demselben Raume aufgestellten elektrischen Motors die Ursache gewesen ist. Genaue Aufstellung dem technischen Aufsichtsbeamten unbekannt war. Je ein Arbeiter wurde bei diesen Explosionen durch Brandwunden verletzt. Da man dann ein in den Nebenschluß der Leitung gelegtes Galvanometer leicht das Auftreten gefährlicher Spannungen bemerken und dies nur den Fall nicht dann, wenn mangelhafte Erdung vorliegt, wird die Benutzung eines derartigen Apparats zum Bereich der vorhandenen elektrischen Spannung allgemein empfohlen.

Technische Notizen.

Die Tätigkeit des Kaiserlichen Patentamts im Jahre 1911, insbesondere betreffend die Klasse 39. Die im Marshalt des vom Kaiserlichen Patentamt herausgegebenen Blattes (Patent-, Muster- und Zeichenwesen) XVII. Jahrgang erschienene Statistik des dasselbe Patentamtes gibt eine interessante Einblick in die Tätigkeit dieser den Interessen der Industrie und Technik dienenden Behörde. Wir entnehmen dieser Statistik die folgenden Angaben. Insgesamt sind bis zum Jahre 1911 einschließlich von 187 an 470 306 Patentanmeldungen beim Patentamt eingegangen und haben zur Erteilung von 242 370 Patenten geführt. Zum Jahresschlusse (1911) sind davon noch 151 114 Patente in Kraft geblieben. Die Zahl der Patentanmeldungen ist im Jahre 1911 beträgt 44 829 und sind in Laufe dieses Jahres 12 640 Patente erteilt worden; der Prozentsatz der Erteilungen ist im Jahre 1911 31,8%. — Die Zahl der Patentanmeldungen hat gegenüber 11 um 230 oder 0,6% abgenommen, dagegen der Patentanmeldungen hat um 4 oder 0,7%, die Zahl der erteilten Patente um 404 oder 4,8% und diejenige der in Kraft gebliebenen Patente um 1754 oder 1,3% zugenommen. — Zu erledigende Patentanmeldungen waren im Jahre 1911 4 807 mit denen 4 552 oder 42,7% ihrer Erledigung gelangt haben.

Die Anmeldungen im Jahre 1911 stammten

	Zahl
dem deutschen Reiche einschließlich der Schutzgebiete	3 483
Belgien	441
Dänemark	236
Frankreich	1 944
Großbritannien	1 281
Italien	328
Oestreich	1 207
Ungarn	464
Rußland	499
Schweden	234
Norwegen	43
Schweiz	1 151
den Vereinigten Staaten von Amerika	1 924
sonstigen Ländern	604
Summe	44 929

Gebrauchsmuster wurden im Jahre 1911 angemeldet 44 444, von diesen 4 668 zur Eintragung dienen, die entsprechenden Zahlen für Warenzeichen sind 26 [illegible] und 14 600. Die Einnahme des Patentamtes betrugen im Jahre 1911 10 664 645 Mark, denen Ausgaben in Höhe von 12 959 Mark gegenüberstehen.

Was insbesondere die Verhältnisse in der Klasse 39 (Horn, Elfenbein und andere Schnitzstoffe (außer Holz), Kautschuk, Guttapercha und andere plastische Massen) anbelangt, so sind folgende Angaben zu machen:

Patentanmeldungen	276
Patenterteilungen	69
Zu erledigende Anmeldungen	557
Endgültig erledigt wurden	236
Durch Patenterteilung durch die Abmeldeabteilung erledigt	53
Durch Patenterteilung durch die Beschwerdeabteilung	4
Durch Verbindung wurden erledigt	24
Durch Nichtzahlung der ersten Jahresgebühr wurden erledigt	4
Zurückgewiesen von der Anmeldeabteilung wurden:	
1. wegen Nichtzahlung der Anmeldegebühr	4
2. infolge Nichtbestätigung der letzten Verfügung	37
3. Nach Prüfung einer Erwiderung auf die letzte Verfügung	40
Zurückgewiesen von der Beschwerdeabteilung wurden	14
Patentversagung durch die Beschwerdeabteilung	4
Zurückgenommen wurden oder in anderer Weise erledigt wurden	47

Patente für die die 15. Jahresgebühr bezahlt wurde waren in Klasse 39 aus dem Jahre 1889 4, 1890 1, 1891 1, 1894 2, 1898

---

[1]) Carl Heymann's Verlag, Berlin W. 8, Mauerstraße 43/44.

Google

[illegible] Insgesamt sind [illegible] Beschwerden und in der gesamten Klasse 1911 eingegangen und erledigt an den 51 Einsprüchen wurden in Klasse 39 im Jahre 1911 erhoben gegen 26 Anmeldungen 43 von diesen führten zu Patentversagung 5 zu Beschränkung des Patentanspruchs 2. Die Zahl der Gebrauchsmuster betrug im Jahre 1911 in Klasse 39 46, von denen 22 angefochten wurden. K.

Künstliche Seide. Die Herstellung der künstlichen Seide macht immer weitere Fortschritte und es ist anzunehmen, daß die Industrie der künstlichen Seide auch bei der Fabrikation solcher Artikel Eingang finden wird, für welche man ihre Verwendung noch vor wenigen Jahren für unmöglich gehalten hat. Künstliche Seide ist eine Zeitung in ungefärbter Form für Hydrocarbonnaturmaterial und zur Herstellung von Bändern, Litzen und Bandmaschinen verwendet werden, aber in steigendem Maße findet sie infolge der erhöhten Produktion und der verbesserten Herstellungsverfahren auch in der Fabrikation von Bändern, Seidenwebereien und Stickereien mehr und mehr Beachtung. Auf dem Markte begegnet man jetzt einer ganzen Anzahl von Waren, welche aus echten und künstlichen beide Fabrikate sind und äußerst wirkende Effekte ergeben. So sieht man z. B. seidenen Taffetas, bei denen die Kette aus japanischer Seide und der Schuß aus künstlicher Seide besteht und deren Unterscheidung von echtseidenen Taffetas unbekannt unmöglich wäre, wenn nicht der dabei Glanz der künstlichen Seide welcher sich der Ware mitteilt, einen Schluß auf das verwendete Material zuläßt. Taffet ist nur ein Beispiel der vielen Arten von Waren, für welche gegenwärtig künstliche Seide Verwendung findet, außerdem wird diese Faser mit großem Vorteile auch zur Fabrikation von Bändern und Samten benutzt. In Bändern sieht man sehr interessante Fabrikate darunter solche mit bedruckten Kette, welche dem reinseidenen Fabrikate an Schönheit und doch nur Unterscheidung äußerst schwierig ist. Künstliche Seide wird in großem Umfange auch bei der Herstellung Baumwollener Waren benutzt. Der gegen künstliche Seide gelegentlich erhobene Einwand, daß sie ihren Glanz durch die Wäsche verliert, ist nicht mehr stichhaltig, weil der Glanz infolge der verbesserten Verfahren jetzt unangreifbar ist.

(Ges. Wollen- u. Leinen-Ind.)

Zellpech für die Linoleumfabrikation. (Von Dipl. Ing. Felix Kaufmann.) Eine deutsche Linoleumfabrik hat es bereits versucht, sich bei der Billigkeit des Zellpechs dieses Material anstatt zu machen, indem sie diesen Bestandteil in gemessenen Mengen bei der Herstellung von Taylorlinoleum der Mischung zusetzte. Der Erfolg war kein sonderlicher, im Gegenteil, es scheint als ob die fertige Ware an dem dadurch würde, daß eine erhöhte Brüchigkeit entstanden, aus welchem Grunde man auch von dem Zusatz des Zellpechs wieder Abstand genommen hat. Der Ausgang dieser Versuche war eigentlich vorherzusehen, da sich das Zellpech weder in fetten Ölen, mit Leinöl noch in Alkohol, Aceton, Benzol usw. löst und daher mit dem Schwarzöl gar nicht in Verbund treten kann. Außerdem ist es schon lange bekannt, daß jede Zugabe von festen Harzen, wie z. B. Kolophonium fast immer zur Brüchigkeit des damit erzeugten Linoleums führt. Bringt man ein Oelöl oder Firnis Zellpech, dieses erhitzt vorsichtig, bis das vom Entweichen des Wassers herrührende starke Schäumen aufhört, ist, geht dann mit der Temperatur höher, um die Auflösung oder Bindung des Peches mit dem Oxydationsöl zu bewirken, so muß man die Erfahrung machen, daß das Zellpech sich hierbei zersetzt und als dunkle Masse abscheidet, sodann. Es ist also gar nicht daran zu denken, daß man wie mit anderen Harzen so mit dem Zellpech Linoleumzement kochen könnte.

Patentlisten.

Deutschland

Anmeldungen.

7b. S. 30993. Talgdunst- und Mundmatrizen. — Sächsische [illegible] Lambrecht in Meuselwitz. — 5. III. 10.

12o. E. [illegible] Verfahren zur Entfernung von Fadenfehlern [illegible] aus Gasen, Dämpfen oder halbfesten Massen. — Dr. Otto Edmund in Heidmühl bei Dresden. — 25. I. 11.

23h. O. 6462. Verfahren zur Verlangsamung oder Verhinderung der Selbstzersetzung [illegible] durch Licht und Oxydation und Erhaltung der Streichfähigkeit von Oelen, Fetten und ähnlichen Landen, sowie deren Produkten in regulierbarer Weise. Zus. zu Pat. 234284. — Dr. Wolfgang Gotmann in Leipzig und Walter Gotmann in Buckow. — 22. III. 09.

38d. L. 37842. Verfahren zum Kunstleinen [illegible]. — Wilh. Lebrecht in Essen-Rüttenscheid. — 11. VIII. 11.

29b. L. 33250. Verfahren zur Herstellung alkalischer Fällungsbäder für diaphanydammonikalische Zellulosemischungen bei der Erzeugung von künstlichen Seiden, Fäden, Filmen, Bändern u. dergl. — Emile Georges Lagrand in Paris. 14. X. 11.

30k. H. 54206. Vorrichtung zum Einsetzen der vorbereiteten Augenlammerstücke in die Form, in der das Aufhängen der Auflage aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen erfolgt. — Heilmann & Blindmann in Barmen. — 11. V. 11.

40b. D. 23741. Verfahren, um dem aus der Lösung von Albumin in Ameisensäure erhältlichen Produkt [illegible] Eigenschaften zu verleihen. — Fa. S. Dinnus in Zürich. — 5. VIII. 10.

49b. M. 45764. Vorrichtung zum Einsetzen der vorbereiteten Zustande auf die Leitungsverschlüsse aufgebracht werden und dann nach dem Trocknen luftdicht abschließen. Joseph Metz in Wien. — 19. VII. 11.

12o. G. 33173. Verfahren zur Herstellung von aus Unterfuhrung in Kautschuk oder kautschukartigen Massen geeigneten Kollektionsmassen. — Dr. Kurt Gerstel in Elberfeld. — 29. XII. 10. — Priorität aus der Anmeldung in Österreich v. 30. VII. 10 anerkannt.

72o. V. 9050. Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden. Zus. zu Pat. 136485. — Nederlandsche Vereeniging „Anti Jurgens Margarine Fabrieken" in Oss (Holl.). — 26. I. [illegible]

21g. A. 20753. Verfahren zur Herstellung von [illegible] Massen aus Asphalt, Teeren, Pech, Harzen, Ölen, Kohlenwasserstoffen, Kreosolen und sonstigen in Wasser unlöslichen oder sehr schwer löslichen Stoffen oder Gemischen derselben. — Dr. Kurt Alder und Dr. Ludwig Bugand in Ambsburg b. Bielefeld. — 11. VI. 11.

24d. B. 57673. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren und hochprozentigen Lösung von [illegible] Kupferoxyd. — Bellad Celluloid Syndikat G. m. b. H. v. Dietze Emil Martin Matthesius. — 13. I. 11. — Priorität aus der Anmeldung in England vom 14. I. 09 anerkannt.

38a. G. 33698. Verfahren zur Herstellung von beliebig langen Gegenständen aus gepulvertem Gummi elastic. — Thomas Green, Humber Reach, Warren Drive, New Brighton, Cheshire, Engl. — 1. VIII. 11.

39a. V. 9272. Maschine zum Trennen der Kautschukschicht von der Rinde von Kautschukpflanzen. — Leopold Valentin in Merchtem-sur-Perq, Belgien. — 2. V. 11. — Priorität aus der Anmeldung in Frankreich vom 29. XI. 09 anerkannt.

42d. T. 17096. Maschine zum Kalandrieren und Satinieren von Kolben, Walzen u. dergl. — Tide Tinsdale Rolling Bending Company in Canton, Stark County, Ohio, V. St. A. — 9. II. 12.

45a. F. 27646. Schneidmaschine aus Gummi für Wände, Böden usw. von Räumen für elektrische Sammler. — Fulton & Guillaume, Gummiwaren A.-G. in Mühlheim a. Rh. — 26. V. 09.

Erteilungen.

12d. 246798. Filtrierapparatur, insbesondere für Kunstseide-Spinnlösung. — Rheinische Kunstseide Fabrik Aachen-Gm. in Aachen. — 14. II. 11.

12l. 246717. Verfahren zur quantitativen Adsorption [illegible] Gase. — Salpetersäure-Industrie G. m. b. H. in Gelsenkirchen. — 8. XI. 10.

22h. 246967. Verfahren zur Herstellung von Lacken sowie zur Gewinnung von Filmen, Fäden u. dgl. aus Fettsäureestern der Zellulose. — William F. Dunnill jun. Brooklyn, V. St. A. — 12. VI. 10.

23a. 246955. Verfahren zum Reinigen von Fetten und Ölen mit Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien. Franz Max Bernhard, Kiel. — 7. II. 09.

38b. 247000. Verfahren zur Herstellung eines für didactische Zwecke geeigneten Leuchtes aus Spaltleder, bei dem die eine oder beide Spaltledersorten mit einer Klebschicht und dann mit einer Stoffauflage versehen werden. — Bernhard Hade, Fürstenwalde a. Spree. — 13. VII. 11.

79b. 247094. Verfahren zur Herstellung [illegible] aus Kolloidum. — Fabrik Wieldi & Tubise, Belgien. — 24. III. 10.

Gebrauchsmuster.

72d. 505606. Vorrichtung zum Fixieren [illegible] Gewebe. — August Mad, Dresden. — 20. II. 11.

12d. 505671. Filterdrainage. — Siemens Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin. — 25. IX. 11.

12d. 505684. Filter-Bodenplatte aus Drahtgitter. — Eisenbeton Gesellschaft G. m. b. H., München. — 18. III. 12.

12L. 505[illegible]. Abfüllvorrichtung für Flüssigkeiten, insbesondere für Säuren u. dgl. — Adolf Kaufmann, Gelsenkirchen. — 27. III. 11.

39a. 506714. Apparat zum Vulkanisieren von Gummiwaren. — Fleissig & Co., Charlottenburg. — 29. III. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter für diesen Teil: [illegible] in München. Verlag von J. F. Lehmann in München.
Druck von Bernhard Gallmann, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Lederfuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Mitarbeiterschaft von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Direktor Dr. Ernst Berl (Teplitz), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brennerl (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Direktor Dr. Kurt Dieterich (Hülsenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fanks (Berlin), Direktor Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. Klerichen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski Posnań), Professor Dr. A. Jünghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klala (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Messel (Krefeld), Dr. Carl Pfaff (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Mai 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich 2 bis 3 mal, je 25 bis 30 Seiten stark. Bezugspreis jährlich [illegible] Deutsche Reichsmark [illegible] Deutsch-Österreich [illegible] Kronen. Einzelnummer [illegible] Mark. Bezug durch jede Buchhandlung oder Postanstalt. Anzeigenpreis: 40 Pfg. für die vierspaltige Petitzeile. Inserat- und Redaktionsschluß [illegible] Bezug sowie Manuskriptsendungen durch J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 10

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Kunsthorn-Marke „Galalith" und seine Verwendung.

Von Karl Wernicke, Ingenieur.

Wohl selten hat sich ein Kunststoff schon nach kurzer Zeit nach seiner Erfindung als so vielseitig verwendbar erwiesen, als das Kunsthorn Marke „Galalith". Dieses schöne Material gleicht nach außen dem durch seine eigenartige Herkunft aus ist nämlich ganzlich aus entbutterter Kuhmilch ohne jeglichen Zusatz fremder Substanzen nur unter Anwendung einer gewissen Herstellungsverfahren hergestellt.

Es dürfte nicht uninteressant sein, zunächst an Hand einiger Angaben zu erfahren, unter welchen Umständen und auf welchem Wege die beiden Erfinder des Kunsthorns, Herr W. Krische, Hannover und Herr Ad. Spitteler, Prien am Chiemsee, zum endgültigen Resultat gelangten. Die Anregung zur Erfindung dieses Kunststoffes bekam Herr Krische aus Schulkreisen, in denen man im Jahre 1897 zu der vernünftigen Ansicht gelangte, daß es eigentlich verkehrt sei, die kleinen Abc-Schützen ihre ersten Versuche mit dem Griffel auf der Schiefertafel machen zu lassen, also weiß auf schwarz, während man später doch zu Bleistift und Papier, also schwarz auf weiß übergehen muß. Andererseits hatte jedoch die Benutzung von Bleistift und Schreibpapier von Anfang an spezielle bei den meisten Volksschulen, die kein Schulgeld verlangen und außerdem die nötigen Schreibmaterialien kostenfrei zur Verfügung stellen müssen, eine wesentliche Mehrbelastung des Budgets mit sich gebracht. Es lag also das Bedürfnis nach einer weißen, stets wieder abwaschbaren Schreibtafel vor. Aus dieser Zeit datieren die ersten Versuche von Krische. Er versah zunächst Papier oder Pappe mit einem Kasein-Ueberzug, fand aber bald, daß dieser nicht geeignet war, da beim Abwischen der Bleistiftschrift der Ueberzug mit hinweggenommen wurde. Der Mangel an den zu weiteren Versuchen nötigen chemischen Kenntnissen veranlaßte Krische, sich mit Spitteler in Verbindung zu setzen, dessen Aufsätze über Kasein ihm aufgefallen waren. Spitteler gelang es denn auch bald einen chemischen Prozeß zu finden, um das Kasein gegen die Einflüsse von Feuchtigkeit widerstandsfähiger zu machen. — Bei weiteren Versuchen zur Herstellung einer abwaschbaren weißen Schreibtafel fand Krische eines Tages, daß die von einer solchen Probetafel teilweise abgelöste Kaseinüberzug eine hornartige Masse darstellte, deren großen Wert als Substanz für sich er und Spitteler gleich erkannten. Sie meldeten die Erfindung sofort in Deutschland und allen Kulturstaaten zum Patent an und stellten die Versuche zur Herstellung einer abwaschbaren Schreibtafel zurück, um sich den Versuchen zur Herstellung des neu gefundenen hornartigen Produktes ganz zu widmen. Bald darauf wurde noch Herr Knuth, der Schwager von Krische, für die Sache interessiert, der nun abwechselnd seine ganze Tätigkeit dem Ausbau der Erfindung widmete. In den ersten zwei Jahren kam man allerdings nur zur Herstellung von Platten bis zu einem nicht gerade großen Format und gelangte schließlich zu der Einsicht, daß die Herstellung der neuen Kunsthorne in größeren Quantitäten nur mit Hilfe von großem Kapital und von Chemikern und Technikern durchgeführt werden konnte.

Mit Proben der bisher erzeugten Platten sprachen Krische und Knuth bei der Vereinigten Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien, vorm. Menier, J. N. Reithoffer, vor, deren damaliger Vorstand, die Herren Kommerzienrat Carl Mayer und Louis Hoff, ebenfalls den Wert des neuen Kunststoffes erkannten. Die genannte Firma übernahm sich dann in einem Vertrage die Fabrikation des Kunsthorns Marke „Galalith" in großem Umfange in die Hand zu nehmen. Bei diesem neu einsetzenden Großbetriebe stellte es sich allerdings heraus, daß trotz der jahrelangen Erfahrungen der Firma in der Fabrikation von Hartgummi und trotz der zur Verfügung stehenden Chemiker und Ingenieure noch sehr große Schwierigkeiten überwunden werden mußten, ehe an eine regelrechte gewerbliche Fabrikation der neuen Kunststoffes gedacht werden konnte. Große Summen mußten für die Anschaffung von Versuchsmaschinen, Apparaten u. dgl. aufgewendet werden, bevor die Fabrikation so weit gediehen war, daß man mit einem einwandfreien Produkt auf den Markt kommen konnte.

Im Jahre 1908 verkauften die Vereinigten

Digitized by Google

Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien die französischen Galalith-Patente gegen eine größere Barsumme und eine größere Beteiligung an der in Frankreich zu gründenden Aktiengesellschaft, deren Gründung von Generalkonsul Auguste Pellerin und Generalkonsul Léon Orosdi bewirkt wurde. Letzterer war es auch, der für das neue Material den Namen „Galalith" erfand. Der Name ist dem Griechischen entnommen, nämlich Gala = Milch, Lithos = Stein. Auf Deutsch würde also Galalith soviel wie Milchstein heißen, eine nach der Herstellungsweise des Stoffes gut sachige Benennung. Das Wort Galalith wurde in allen Kulturstaaten als Warenzeichen für dieses neue hornartige Produkt angemeldet und eingetragen.

Die neugegründete französische Gesellschaft mußte obgleich ihr die bisherigen Erfahrungen der Vereinigten Gummiwaren-Fabriken zur Seite standen, die gleichen Schwierigkeiten durchmachen, ohne sie ganz zu überwinden, so daß sie im Jahre 1904 zur Liquidation gezwungen war. Um diese Zeit wurde dann die Internationale Galalith Gesellschaft Hoff u. Co. gegründet, indem die Interessen der Vereinigten Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien mit denen der in Liquidation befindlichen französischen Gesellschaft vereinigt wurden. Es werden also heute zwei Fabriken betrieben, eine in Harburg a. E. und eine in Paris-Levallois-Perret.

Im Jahre 1903 wurde bereits ein größeres Fabrikgebäude für Galalithfabrikation in Harburg errichtet, nachdem die im Jahre 1901 in einem kleinen Nebengebäude der Vereinigten Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien in deren österreichischem Werke in Wimpassing und in einem der Fabrikanten in Harburg selbst begonnene Fabrikation über diese Nebenbetriebe hinauswuchs. Im Jahre 1908 wurde nun bei dem überaus schnell wachsenden Umfange der Fabrikation eine neue große Fabrik mit einem Kostenaufwande von über $1^1/_2$ Millionen Mark auf dem Gelände des neuen Harburger Seehafens gebaut. Da die Verwendung von Kunsthorn Marke Galalith in den verschiedensten Industriezweigen auch nach dem Jahre 1908 immer weiter an Ausdehnung gewann, hatte die Galalith-Gesellschaft sich bereits im Winter 1910 zu einer wesentlichen Vergrößerung ihrer Fabrikanlage in Harburg entschlossen, und wurden die aufgeführten großen Neubauten darunter ein geräumiges, neues Verwaltungsgebäude, im Sommer 1911 in Betrieb genommen, wodurch die Leistungsfähigkeit der Gesellschaft bedeutend erhöht wurde.

Mit einigen wenigen Arbeitern angefangen, beschäftigt die Galalith-Fabrikation heute etwa 400 Angestellte, von denen allein 150 in der Harburger Fabrik tätig sind. Das Grundstück hat einen Flächeninhalt von 21 000 qm, an Arbeitsräumen stehen im ganzen 14 500 qm zur Verfügung. Ueber 350 Arbeitsmaschinen sind aufgestellt, die sämtlich elektrisch angetrieben werden.

Wie groß übrigens die Schwierigkeiten gewesen sind, die sich der Fabrikation von Anfang an entgegenstellten, geht z. B. daraus hervor, daß die richtige Qualität Kasein nicht existierte, so daß erst Leute gefunden werden mußten, die sich auf die Fabrikation der erforderlichen Qualität legten. Viele Mühe hat es gekostet, eine richtige Kasein-Qualität in den im großen Fabrikationsmaßstabe benutzten Mengen regelmäßig zu beschaffen. Die meisten Maschinen, die zur Herstellung des Kunsthornes Marke Galalith aus dem Kasein dienen, mußten neu konstruiert werden, wobei viele und sehr kostspielige Versuche erforderlich waren.

Nachdem man dann glücklich so weit war, ein Produkt zu erzeugen, das allen Ansprüchen genügen konnte, fehlten wieder die Käufer für die fabrizierten Platten und Stäbe, und es hat große Schwierigkeiten bereitet, Fabrikanten zu finden, die sich dazu verstanden, an Stelle der von ihnen bisher verarbeiteten Rohmaterialien das neue Kunsthorn Marke „Galalith" zur Erzeugung von verschiedenen Gebrauchsgegenständen zu benutzen. Diese Fabrikanten dürften das allerdings nicht bereut haben, denn das neue Material hat sich, wie bereits anfangs hervorgehoben wurde, als außerordentlich vielseitig verwendbarer Kunststoff erwiesen.

Die Fabrikation des Kunsthornes Marke Galalith ist namentlich in größeren Stärken eine sehr zeitraubende, so daß bei Neuanfertigung ziemlich lange Lieferzeiten hingenommen werden müssen, um eine gute Qualität garantieren zu können. Hierbei machen einzelne Farben und Imitationen in der Fabrikation mehr Schwierigkeiten als andere, weshalb von Fall zu Fall Anfrage erforderlich ist, ob die gewünschte Farbe auch in Form von Platten und Stäben und in der benötigten Stärke angefertigt werden kann. Da die Herstellung je nach den Stärken kürzere oder längere Zeit dauert, der Herstellungsprozeß aber nicht beschleunigt werden darf, um den guten Ausfall der Ware nicht zu gefährden, werden in einzelnen viel verlangten Farben und Stärken Läger gehalten, so daß dann längere Lieferzeiten für diese normalen Stücke nicht in Frage kommen. Dies gilt besonders auch von den Farben schwarz, blond und weiß. Uebrigens ist die Fabrikation jetzt so durchgebildet, daß täglich ein Quantum von mindestens 20 000 kg Galalith in Form von Platten und Stäben hergestellt werden kann. Infolge des gestiegenen Bedarfs an Kasein ist neben den Einkäufen die auf letzten Schluß auf Jahre hinaus mit Kaseinhändlern laufen, auch die Eigenfabrikation von Kasein in die Hand genommen worden. Es wurden deshalb Abschlüsse auf zehn Jahre auf Hunderte von Millionen Liter Magermilch getätigt.

Soweit die geschichtliche und geschäftliche Entwicklung der Erfindung und Fabrikation des Kunsthornes Marke „Galalith" bei deren Schilderung ich mich in der Hauptsache an die Angaben einer Broschüre der Internationalen Galalith-Gesellschaft Hoff u. Co. gehalten habe.

Was nun das Galalith vor allen anderen Kunststoffen auszeichnet, ist der Reichtum an Farben, in denen es hergestellt werden kann. Außer den am meisten verwendeten Farben schwarz, blond und weiß ist jede andere erdenkliche Farbengebung möglich, z. B. rot, blau, grün, violett usw., ferner Gold- und Silberbronze. Außer diesen Umfärben sind ferner die verschiedensten Marmorierungen und Farbenwechsel herstellbar, woraus sich die verschiedensten Möglichkeiten zu Imitationen ergeben. Ueberraschend ist z. B. die Imitation des feinen Schildpatts, die so täuschend ist, daß man an keine Imitation glaubt. Selbst ebenso ist das Galalith-Schildpatt von dem echten kaum zu unterscheiden. Auch die wundervollen Imitationen von Bernstein und Korallen seien an dieser Stelle erwähnt.

Alle dem Galalith gegebenen Färbungen sind von großer Schönheit und Leuchtkraft, wozu wohl viel auch die prächtige Politur beiträgt, die das Galalith annimmt; sie ist hochglänzend und vollkommen dauerhaft. Ich habe z. B. einen blauen Federhalter aus Galalith seit langem in Gebrauch, der trotz täglicher mäßiger Benutzung noch keine blinde Stelle aufweist, während ein blau gefärbter und polierter Federhalter aus Holz, den ich früher benutzte, sehr unansehnlich ge-

Digitized by Google

werden ist. Der große Unterschied ist eben, daß das Galalith in der Masse gefärbt ist, Holz aber nur auf der Oberfläche.

Vor Zelluloid, das ja auch zu allerhand Imitationen verwendet wird, hat das Kunsthorn Marke „Galalith" den großen Vorzug, daß es absolut geruchlos und durchaus nicht feuergefährlich ist, also schon deshalb in jedem Falle bevorzugt werden müßte. Es ist ja bekannt, daß schon manches Unglück, ja Todesfälle durch die so leicht entzündlichen Zelluloidkämme vorgekommen sind. Deshalb ist auch die Kammindustrie der erste und größte Konsument des Galalith Rohmaterials geworden. Für die Herstellung von Kämmen ist Galalith in der Tat ganz hervorragend geeignet, denn abgesehen von den bereits genannten Vorzügen, daß es nicht wie die Zelluloidkämme nach Kampfer riecht und nicht leuchtgefährlich ist, hat es den weiteren Vorteil, daß es beim Kämmen nicht elektrisch wird. Das ist für den Gebrauch eines Kammes sehr wesentlich, denn ein Kamm der elektrisch wird, wie es bei Zelluloid und Hartgummikämmen beim Durchkämmen trockenen Haares immer der Fall ist, bringt besonders langes und feines Haar durch die anziehende und abstoßende Wirkung der Elektrizität leicht in Verwirrung. Der Unterschied zwischen dem Gebrauch eines Galalith Kammes und dem dieser Wirkung nicht eintreten kann und eines Zelluloid oder Hartgummi Kammes ist also ganz wesentlich. Hierzu kommt schließlich, daß die Zähne der Galalith Kämme so gerundet werden, daß sie beim Kämmen nicht reißen oder kratzen können, sich auch nicht spalten können, wie bei anderen Kammaterialien oft genug vorkommt. Man kann also sagen, daß Galalith Kämme im Gebrauch ebenso angenehm sind wie echte Schildpatt- oder Elfenbeinkämme, deren Besitz bei den heutigen hohen Preisen nur wenigen möglich ist. Außerdem kommt noch hinzu, daß jeder Galalith Kamm mit Formaldehyd durch und durch desinfiziert ist, und nachdem, wie allgemein bekannt, Formaldehyd eines der besten existierenden Desinfektionsmittel bildet, so ist der Galalith Kamm als ein wahrhaft hygienischer Kamm zu bezeichnen.

Nach Angaben der Internationalen Galalith Gesellschaft werden dann noch jetzt jährlich schon für annähernd 2 Millionen Mark Kämme von den Abnehmern des Rohmaterials umgesetzt.

Da gerade von Elfenbein die Rede war, sei an dieser Stelle gleich ein Gebiet erwähnt, das sich das Galalith ebenfalls zu erobern scheint, nämlich der Belag von Klaviertasten, der bei guten Instrumenten bekanntlich aus Elfenbein, bei billigen Qualitäten aus Zelluloid besteht. Das Elfenbein steht ja als Edelstoff an und für sich obenan, muß aber für den Klaviaturenbelag künstlich gebleicht werden und verliert, wie wohl jeder aus eigener Erfahrung weiß, im Laufe der Jahre seine schöne Farbe, es wird gelb. Das Zelluloid wiederum hat den Nachteil, daß es beim Spielen ein unheimliches Gefühl in den Fingern hervorruft, da durch den im Zelluloid enthaltenen Kampfer ein Kältegefühl erzeugt wird.

In den letzten Jahren hat sich das Kunsthorn Marke „Galalith" auch in größerem Maßstabe in der Knopfbranche Eingang verschafft und haben bedeutende und zukunftsreiche Knopffabriken dem In- und Auslande in Anbetracht der Vorzüge und guten Eigenschaften des Materiales die Verarbeitung desselben aufgenommen, vornehmlich zu Knöpfen für die feinsten Damen- und Herrenkonfektion. Hierfür werden Platten in den verschiedensten Farben und besonders in sehr naturgetreuen Imitationen von echtem Büffelhorn geliefert. Knöpfe aus diesen Imitationen sind ein vollwertiger Ersatz für die begehrten aber sehr teueren Knöpfe aus echtem Büffelhorn. Infolge der Substanz und Leuchtkraft der Farben sowie der Vielseitigkeit derselben haben die Knopffabrikanten es in der Hand, durch verschiedenartige Zusammensetzung der Knöpfe, auch in Verbindung mit anderen Materialien wie Perlmutter usw., die schönsten Effekte zu erzielen, etwas ansprechende Neuheiten zu schaffen und jeder Geschmacks- und Modenrichtung Rechnung zu tragen. Schön und geschmackvoll zusammengestellte Knöpfe dienen an Damen- und Herrenkleidungsstücken (Mantel, Ulster, Jacken, Blusen usw.) nicht allein ihrem Gebrauchszwecke als Knöpfe, sondern sind infolge der prachtvollen Farbenwirkungen gleichzeitig als Schmuck- und Zierstücke anzusehen.

(Schluß folgt.)

Bemerkungen zur Fabrikation des Kunstleders

Deutsch bearbeitet von Hans Bärens

Anschließend an den Aufsatz von Ing. G. Dreyer „Die Fabrikation des Kunstleders" in Nr. 5 dieses Jahrgangs und von Dr. Kunnek und Dr. Siehling im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift folgen hier einige Ergänzungen, die namentlich die Fabrikationsmethoden in den Vereinigten Staaten betreffen. Die Angaben sind mit gütiger Erlaubnis des Verfassers dem ewerbändigen Werke von E. Ch. Worden „Nitrocellulose Industry" (London, Constable & Co., Ltd., 1911) entnommen.

Die Farbe des Tuches ist der des Leders entsprechend rot, grün oder schwarz. Die beiden ersten Färbungen werden mit substantiven Azofarbstoffen vorgenommen, und zwar läßt man die Farbflotte mit etwas Seife und einem erweichenden Zusatz von Türkischrotöl sieden und führt dann in einem Jigger, wobei man dafür zu sorgen hat, daß die Lösung immer dieselbe Konzentration behält. Die letztere ist so zu halten, daß die aufgenommene Farbe 2 bis 4% und der Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz etwa 6 bis 12% des gesamten Trockengewichts beträgt. Die nachher beim Auspressen enthaltene Flüssigkeit wandert in den Jigger zurück. Sorgfältig ist während des ganzen Prozesses auf eine genügende Spannung des Tuches zu achten, ebenso auf gründliches Auswaschen. Dies gilt namentlich auch beim Schwarzfärben, wo der Billigkeit halber Schwefelfarben vorgezogen werden müssen, jedoch dürfen dann keine Apparate mit Eisen- oder Kupferteilen verwendet werden, um die Bildung schädlicher Metallsulfide zu vermeiden.

Das gefärbte Zeug wird nicht ohne weiteres dem Anstrich unterworfen. Es wird zuerst mit Gewebefehlern untersucht, weil diese nachher beim Durchziehen mit dem Anstrichmesser Schwierigkeit machen könnten. Man wickelt das Zeug in langsamem Tempo von der Rolle auf eine andere ab und ein Arbeiter schneidet mit einem scharfen langen Messer die erscheinenden Verdickungen und Knoten ab. Hierauf muß das Zeug von allem angesetzten Schmutz und Staub gereinigt werden, auch sucht man, um dem Anstrich einen besseren Halt zu

gewähren, den Flaum („Noppe") des Tuches zu vermehren. Letzteres läßt sich durch leichtes Ansengen bewirken, besser aber ist eine Bürstmaschine, die beides gleichmäßig besorgt. Vorzuziehen sind diejenigen Systeme, bei welchen das Zeug in vertikaler Richtung zwischen rotierenden Bürsten hindurchläuft; die Bürsten sollen aus steifen russischen Borsten bestehen, können aber auch für besondere Zwecke (wenn nachher der Anstrich vor dem Nähen geglättet werden soll) durch Rollen mit Sand- oder Schmirgelpapier ersetzt werden. Ein Ventilatoranschluß zum Absengen des entwickelten Staubes ist dringend empfehlenswert. An die Maschine schließt sich am besten ein dampfgeheizter Stahlzylinder an, um dem Zeug die aus der Atmosphäre absorbierte Feuchtigkeit von 4 bis 7% des Gesamtgewichtes zu entziehen; diese Anfrischung bewirkt ein besseres Festhaften der aufgetragenen Massen und wird daher zweckmäßig, um eine etwaige Feuchtigkeitsaufnahme zu vermeiden, erst unmittelbar vor dem Anstrich vorgenommen. Da bei der Einrichtung der Maschinen die Enden der Gewebebahn mit je 1/2 m in Abfall kommen, sucht man, um diesen Abfall zu verringern, mehrere Bahnen zu einer einzigen Bahn von 300 bis 500 m zusammenzunähen, natürlich so, daß die Enden in der Naht nicht übereinanderstehen.

Die dem bei nahem Anstrichen sind von verschiedener Zusammensetzung. Der erste, innere, ist reich an Zellulose, dünnflüssig und wird unter starker Spannung des Gewebes aufgetragen. Eine bewährte Zusammensetzung hierfür ist folgende:

Nitrozellulose	20 kg
Rizinusöl	28 „
Holzgeist 95%	54 „
Amylazetat	36 „
Fuselöl raffiniert	4 „
Benzin von 62° Bé	32 „
„ „ 71° „	59 „

Farbstoff in hinreichender Menge, um die gewünschte Nuance hervorzurufen. Der Grund für die Verwendung von zwei verschiedenen Benzinsorten besteht darin, daß man wegen seines höheren Preises möglichst wenig Benzin von 71° Bé zu verwenden sucht; andererseits ist der Gebrauch des letzteren nicht ganz zu umgehen, weil sonst wegen der größeren Flüchtigkeit des Hauptgelöstes zuviel auflöslich bliebe und eine frühzeitige Gelatinierung eintreten würde. Der zweite Anstrich ist viel zäher und bezweckt, so viel Masse als möglich aufzutragen; die weiter folgenden Striche sind wieder dünnflüssiger und sollen der Masse einen gewissen Glanz geben, andererseits die unvermeidlichen „Nadelstiche" zudecken, die in den vorhergehenden Anstrichen durch ungleichmäßiges Trocknen entstanden sind. Für die inneren Anstriche setzt man den Gehalt an Pyroxylin um 10 bis 20% herab und dies an Oel ebensoviel herauf. Durch den Auftrag einer neuen Schicht wird die vorhergehende oberflächlich etwas aufgeweicht, so daß beide einen festen Zusammenhalt bekommen; natürlich ist darauf Bedacht zu nehmen, daß dies Erweichen nicht einen zu hohen Grad erreicht. Der äußere Anstrich ist wieder sehr reich an Pyroxylin, und zwar kann dieser den Gehalt an Oel um ca. 20% übertreffen. Der feste Rückstand schwankt zwischen 300 und 500 g pro qm. Von den Anstreichmaschinen sind namentlich zwei in Gebrauch, die von Curtini & Sinn in Newark N. J. (Vereinigte Staaten) gebaut werden. Beide befolgen das allgemeine Prinzip, das Zeug von einer Rolle abzuwickeln unter gemäßigter Spannung, mit oder ohne Führung eines Tuches ohne Ende unter einem verstellbaren Messer, das die aufgetragene Masse zum Teil abstreift, hindurchzuführen und dann in den Trockenraum zu bringen; der Trockenprozeß schließt sich an den Streichprozeß kontinuierlich an. Fig. 1 zeigt das Schema der Feathering Maschine.

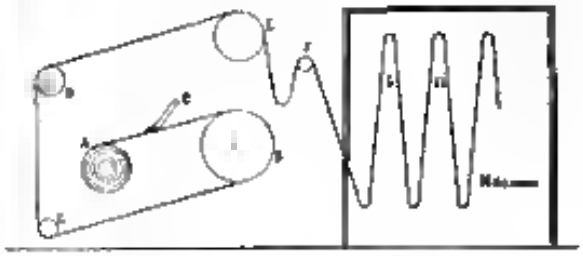


Fig. 1. Curtiss Featheringe-Maschine.

Das Zeug wird von der Rolle *A* abgewickelt, läuft unter dem verstellbaren Messer *K* hindurch über den mit Dampf auf ca. 80° geheizten Stahlzylinder *B* und über die immer größeren Spannrollen *C D E* und den Balken *F* in den Heizraum. Dieser wird durch Dampfrohre auf einer konstanten Temperatur von 80—85° gehalten und durch eine besondere Vorrichtung wird das Zeug in „Girlanden" *G* aufgehängt, von denen auch die Maschine ihren Namen hat. Ist die Temperatur zu niedrig, so verdunsten die Lösungsmittel nicht vollständig, was sich durch den intensiven Geruch der Ware nachher offenbart; ist die Temperatur zu hoch, so bekommt der Anstrich Sprünge und Unebenheiten. Dasselbe gilt bei dem Stahlzylinder *B*. Bei diesem kann man den durch zu hohe Temperatur entstandenen Schaden dadurch beseitigen, daß man eine mehrere massive Stahlwalze einschaltet, über welche das Zeug mit der Anstrichseite bei starkem Druck hinwegläuft; die Unebenheiten werden dann wieder ausgeglichen. Fig. 2 ist ein Schema der „Coating Maschine" genannten Systems. Das Zeug wird von der Rolle *A* abgewickelt, über die Rolle *B* hinweg und unter dem Messer *K* hindurchgezogen; letzteres ist durch den Rad *C* sehr empfindlich und sicher verstellbar. Das Zeug läuft dann in den Heizraum über die Rollen *DD* hinweg und von diesem heraus über die Spannrolle *E*, von hier zurück wieder durch den Heizraum, in dem durch die Rollen *FF* auch die untere Hälfte in Spannung erhalten wird, und

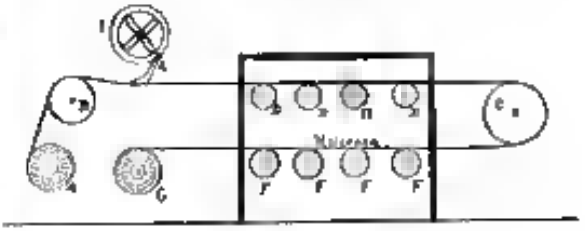


Fig. 2. Curtiss Coating-Maschine.

dann zur Aufwickelung auf die Rolle *G*. In dem Heizraum befindet sich ein sehr kräftiger Ventilator, der von unten nach oben wirkt; in der Decke ein Auslaß für die verflüchtigten Dämpfe; die Temperatur beträgt 85° bis 100°. Die Wirkung auf die Oberfläche des Anstriches ist hier intensiver und gleichmäßiger als bei der „Girlanden" Anordnung; besonders vorteilhaft auf die Qualität der Ware wirkt der Umstand, daß das Zeug beim Wege über das Rad *E* eine teilweise Abkühlung erfährt und dann von neuem in den Heizraum gelangt. Man kann auch durch eine geeignete Anordnung der Rollen *D* und *F* dafür sorgen, daß jede Hälfte des Zeuges einen doppelt so langen Weg im Heizraum durchläuft.

Es folgt von das Kalandern auf geheizten Stahlzylindern, dann das Nähen. Man läßt das Zeug zwischen einer gravierten Stahlwalze und Kautschukwalzen eine

Papier durchlaufen. Indessen bei dieser Methode, die sonst die einfachste ist, verschwindet Nachteile vor allem kommt der hohe Preis der gravierten Stahlwalze, über 1000 Mark, in Betracht, wodurch man wegen der Notwendigkeit verhältnismäßig Närbungsmuster zur Beschaffung einer größeren Satzes von Walzen und damit zu einer bedeutenden Kapitalanlage gezwungen wird. Andererseits ist die Närbung oft nicht nachhaltig genug, da der Druck auch bei langsamem Durchlauf nur recht kurze Zeit wirkt. Man hat es deshalb in letzter Zeit vorgezogen mittels hydraulischer Pressen, deren Stempel auf 80° C mittels Dampf geheizt ist und das Negativ der Närbung enthält, bei einem Druck von 15 bis 25 Sekunden zu närben; dieses Verfahren ist allerdings umständlicher, dafür aber billiger und erfolgreich. In beiden Fällen ist auf das Einhalten der richtigen Temperatur zu achten. Zu hohe Temperatur treibt das Öl an die Oberfläche, was sich durch fettiges Anfühlen der Ware unangenehm bemerkbar macht und man muß diesen Uebelstand durch leichtes Bepinseln mit Amylalkohol beseitigen, bei zu geringer Erhitzung ist die Närbung nicht dauerhaft. Stark gefärbtes Leder wird hierauf mit einem transparenten Ueberzug von etwas dunklerer Farbe versehen. Pyroxylin wird in Amylazetat und Benzin gelöst und so sparsam wie möglich mit einem feinen Pinsel aufgetragen, damit kein Erweichen der unteren Schichten eintritt. Die Farblösung — als Farben empfehlen sich Bismarckbraun, Auramin, Fuchsin, Acridin — muß so vorsichtig aufgetragen werden, daß die Farbe sich nur auf der Oberfläche, nicht in den Vertiefungen der Narbe ansetzt, da auch bei natürlichen Krokodil- und anderen exotischen Häuten, die Vertiefungen stets heller als die Oberfläche gefärbt sind. Um besondere flitternde oder schimmernde Effekte zu erzielen, kann man diskret feine Fischschuppen, Bronze- oder Aluminiumpulver aufstreuen.

Um den Glanz zu erhöhen und ein ansehnlicher zu machen, werden die meisten Sorten des künstlichen Leders noch mit einem Firnis versehen, der maschinell aufgetragen wird. Man verwendet hierzu 60 bis 12 cm lange flache Anstreicherpinsel und zieht dann das Zeug über eine Reihe von dampfgeheizten Rollen, bis das Lösungsmittel ganz verflüchtigt ist. Als Zusammensetzung für den Lack empfiehlt sich folgende:

Amylazetat	45	Volumteile
Holzgeist, 99%	15	„
Fuselöl, raffiniert	3	„
Benzin von 62° Bé	37	„
Pyroxylin	5	Gewichtsteile

oder folgende, die aber wegen des hohen Oelgehaltes etwas weich ist:

Amylazetat	100	Teile
Zelluloid	7 bis 12	„
Rizinusöl	10 bis 18	„

oder endlich eine Lösung von Schellack und Kampfer in Methylalkohol, gefärbt mit dem Extrakt von Rhizinus verwendet. Falls die Färbung ungenügend ausgefallen ist oder beim Närben gelitten hat, kann man dem Lack ein entsprechendes Quantum Farbstoff beimischen. Handelt es sich darum, die Narbe durch ein anderes Muster zu ersetzen, so verwendet man einen Lack, der Pyroxylin und Rizinusöl in gleichen Teilen enthält und führt nach dem Trocknen die neue Närbung aus. Die Ware kann nach nachträglich bemalt werden. Der Farbstoff — Pigmente oder Lacke — wird mit Fuselöl angerieben mit einem Gemisch aus 80 Teilen Amylazetat und 20 Teilen Fuselöl verdünnt und mit feinen Malpinseln aufgetragen, die Technik ist der Ölmalerei auf Leinwand ähnlich. Da die Lösung sofort tief eindringt, findet eine feste Verbindung mit den unteren Schichten statt und ein Zerfließen tritt nicht ein, so daß die Konturen sehr fein gehalten werden können. Durch nachfolgendes Überziehen mit einer sehr dünnen Lage von Pyroxylinlack lassen sich die Farbenübergänge leicht verwischen, so daß eine fein abgetönte Wirkung entsteht. Man kann auch dadurch besondere Effekte erzielen, daß man z. B. bei einer Narbe, die aus einem Blumenmuster besteht, die Blumen hinterarbeitet. Es liegt hier nahe, den angedeuteten Zweck durch ein Relief durchzuführen zu erreichen, doch hat dieses Problem noch nicht seine endgültige Lösung gefunden.

Feuersicher läßt sich das künstliche Leder machen, indem man der Anstrichmasse ein geeignetes anorganisches Salz zusetzt. Patentiert und erprobt ist folgendes Verfahren. Man bereite ein Lösungsmittel aus wasserfreiem Methylalkohol, Methyläther und einem Kohlenwasserstoff, etwa Benzin, sättige es mit Natriumwolframat, Natriumphosphat, Alaun, Ammoniumsulfat oder einem anderen geeigneten Salz. Diese Lösung rühre man mit Nitrozellulose zusammen, reinige sie durch Filtrieren und setze dann das Öl für den Anstrich zu.

Ein Uebelstand bei den meisten künstlichen Ledern ist der unangenehme Geruch, der von dem Ranzigwerden des verwendeten Oels herrührt. Noch lästiger wird er bei Baumwollsamenöl und einigen anderen, wenn sie mit Schwefel behandelt wurden. Die Beseitigung des üblen Geruches (Desodorisation) ist daher eine Lebensfrage für den Marktwert des künstlichen Leders gegenüber Naturleder und anderen konkurrierenden Waren. Als geeignete desodorisierende Zusätze hat man schon empfohlen Natriumbenzoat, salicylsaures Natron, β-Naphthol, Nephthol, Chlorzink, Bromzink oder Jodzink und die herbalsauren und salicylsauren Salze. Im übrigen hat man auch ganz gute Erfahrungen mit denjenigen flüchtigen Ölen gemacht, die einen höheren Siedepunkt haben und schwerer verflüchtigen als die bei der Zersetzung des Ricinus- und Baumwollsamenöls hervorgehenden Säuren und doch nicht zu hoch im Preise stehen. Zu diesen gehören Bernsteinöl, Wachholderöl, und empyreumatisches Birkenöl. Bernsteinöl verleiht der Ware einen nachhaltigen, angenehmen ranzigen Geruch, während man mit Birkenöl den Geruch von Juchtenleder erhält. Das letztgenannte Öl dient zugleich als antiseptischer Zusatz, entweder mit Alkohol und Äther oder mit Talgöl vermischt. Man setzt es in einem Verhältnis von 0,5 bis 1% der Anstrichmasse zu, da es sich in Amylazetat und Fuselöl mit Leichtigkeit löst. Beschränkte Anwendung hat leichtes und schwaches Kampferöl gefunden und verschiedene andere Pflanzenöle, wie Anis-, Bergamott-, leichtes Fenchel-, Schlettling-, Kajeput-, Origanum-, Zitronen-, Zedernholz-, Zypressen- und Safranöl. Das Ranzigwerden wird übrigens sehr beschleunigt, wenn die Rollen mit der fertigen Ware sehr stramm gewickelt und noch in einem warmen, schlecht ventilierten Raume lagern, wo zuvor Baumwollsamenöl verwendet war, trat sogar schon Selbstentzündung ein. Zur Konservierung und gegen Insekten und Nagetiere verwendet man verschiedene Zusätze zur Anstrichmasse, wie Eugenol, Isoeugenol, Safrol, Isosafrol, Allyl- und Diallylmaleat, Styrolin, Benzylazetat, Inden, Styrol, Allylcinnamat und Zyklopentaden, sie sind in Holzgeist oder Amylazetat ohne Schwierigkeit löslich. Patentiert ist der Zusatz von Mutantrioparakresol, das in Azeton leicht löslich ist, ebenso ist dagegen ist von einer Lösung von Paraformaldehyd in Glyzerin. Man kann auch vor dem Anstrich der Zeug mit α- oder β-Nephthol, α- oder β-Nephthylamin, Naphthalin oder Kresol und der Anstrichmasse imprägnieren, jedoch macht dies es viel Arbeit.

Eine Verbilligung der Herstellungskosten ist das nächstliegende Problem in der Fabrikation von Kunstleder, damit es weiterhin seinen Markt behaupten und vergrößern kann. Mit einer dauernden Reduktion der Preise für das Unterlagetuch und für das Zelluloid

ist wohl kaum zu rechnen. Das erste, woran man sich halten könnte, wäre die Wiedergewinnung der in Leder teuren verdampften Lösungsmittel, die ein Drittel, bei manchen Ledern sogar bis zur Hälfte, der Kosten des Anstrichmaterials ausmachen. Man hat jedoch mit dieser Wiedergewinnung noch keine befriedigenden Erfahrungen gemacht. Einige der versuchten Systeme seien hier angegeben. Gray umgibt den Heizraum mit einem luftdicht abgeschlossenen Gehäuse, die Dämpfe ziehen in einen Kondensator ab, wo der größte Teil sich niederschlägt, während der Rest mit der Luft zum Heizraum zurückkehrt (Engl. Pat. Nr. 19710, 1891). Nach Dr. Grossmann werden die Dämpfe durch einen Ventilator in den Kondensatorraum abgesaugt, wo sie durch Druck und niedere Temperatur verdichtet werden (Engl. Pat. Nr. 13562, 1895). Bei Liebrecht (Franz. Pat. 352298, 1905) befinden sich am Boden der Trockenkammer Tröge mit durchlöcherten falschen Böden, in denen sich die schweren Dämpfe ansammeln und durch Pumpen in stark abgekühlte Flüssigkeiten abgesogen werden. Das Verfahren kommt nach für Dämpfe, die leichter sind als Luft, modifiziert wieder. Acetondämpfe treibt Hartmann (Franz. Pat. Nr. 381529, 1907) in Bäder aus wässriger Chlorkalziumlösung und gewinnt aus diesen das Azeton durch Destillieren zurück. Indessen der Erfolg ist bei allen diesen Methoden unbefriedigend, namentlich wenn man die nicht geringen Anlagekosten und den laufenden Aufwand für Kühlwasser mit in Betracht zieht, so bleibt also hier noch sehr viel zu tun übrig. Die anderen Bestrebungen zielen darauf ab, die Anstrichmassen zu verbilligen, also die Verwendung von Nitrozellulose und ihrer teuren Lösungsmittel herabzusetzen. Um der Forderung, daß das Leder elastisch und wasserdicht sei, gerecht zu werden, muß der dem Zeug anhaftende Hornstoff und die äußerste Schicht wasserdicht sein, also kann es sich nur darum handeln, die Zwischenschichten durch eine billigere Füllmasse zu ersetzen. Die ideale Füllmasse müßte selbst billig und in billigen Mitteln löslich sein, wobei sie das wohlfeilste Wasser zu ersetzen, daneben aber zum Zwecke der festen Verbindung auch in den Lösungsmitteln der Pyroxylinschichten, namentlich in Amylazetat, sich lösen. Diese ideale Füllmasse ist noch nicht gefunden. Glukose, Dextrin, Gummi, Ghatti, Tragacanth, die man vorgeschlagen hat, sind wohl in Wasser, nicht aber in den Paraffinalkoholen oder den entsprechenden Azetaten löslich. Das nächstbillige Lösungsmittel nach Wasser ist hier wohl Benzin. Die Anwendung von starken Essigsäure, die sowohl Gelatine als Pyroxylin löst, verbietet sich deshalb, weil sie die Maschinenteile zerstört und ihre Dämpfe die Augen stark angreifen. Das Verfahren von Goldsmith (Vereinigte Staaten Pat. Nr. 841509, 1907) verwendet unvollständig vulkanisierte Oele, den sogenannten Kautschuksatz. Allerdings sind im allgemeinen die vulkanisierten Oele begreiflich aber wenig zäh, und wenn die Vulkanisation zu weit getrieben wurde, sind sie in allen Mitteln unlöslich. Man vulkanisiert mit Schwefelchlor, so daß das Oel noch in Benzin und Amylazetat löslich ist, und macht eine Lösung mit einer Pyroxylinlösung. Der Anstrich erfolgt in der üblichen Weise, die Ware besitzt jedoch keine große Festigkeit. Meers (Vereinigte Staaten Pat. Nr. 837700, 1906, außerdem in England und Frankreich) stellt den ersten Anstrich aus Pyroxylin her und bringt nach dem Kalandern auf diese Schicht einen gefärbten Leinölfirnis, der keine Nitrozellulose enthält; die Biegsamkeit wird durch einen kleinen Zusatz von Gutta-percha erhöht.

Es bleibt uns noch übrig, auf verschiedene Spezialsorten des Kunstleders einzugehen. 1. Sanitätsleder zur Verwendung in Krankenhäusern, Krankenwagen usw. Der Anstrich erfolgt auf beiden Seiten der Tuchunterlage, ist dunkelgrau und reich an Pyroxylin. Besondere Schmiegsamkeit wird nicht verlangt, dagegen hält es, wenn zweckmäßig hergestellt, lange, die Behandlung durch oftmaliges Desinfizieren und die üblichen Desinfektionsmittel selbst, wenn organisch und nur dann anorganische Säuren aus. Der Anstrichmasse setzt man Antiseptica, wie Jodoform, Sublimat oder dergleichen zu. 2. Antikleder, von dem verlangt wird, daß es „alt" und abgenutzt aussieht. Vor allem muß die Anstrichmasse zum negativischem Ort sein. An der Stelle, wo das Zeug unter dem Messer der Anstrichmaschine wieder hervorkommt, wird durch einen Bestäuber Lampenruß in Fuselöl angerieben, aufgespritzt. Soll zugleich ein metallnehmendes Aussehen durch Zusatz von Bronzestaub zur Pyroxylinlösung erzielt werden, so empfiehlt es sich, diesen Gemisch nur wenige Stunden vor dem Anstrich herzustellen, da sonst ein Gelatinieren und Unbrauchbarwerden der Anstrichmasse eintritt. Bei Verwendung von Aluminium statt Bronze ist dies weniger zu befürchten, das letztere erfordert dann auch keinen Firnis oder transparenten Ueberzug zum Schutze gegen Bildung von Sulfiden oder Schwefelwasserstoff. Um billigeren Artikeln dieser Art vorzuwerfen, man in die Anstrichmassen noch Harz und die weichen Kopalsorten. Indessen treiben diese Mittel nach längerem Liegen der Ware leicht an die Oberfläche und müssen dann durch Abreiben mit Benzin bezw. Fuselöl entfernt werden. Im übrigen werden namentlich bei Artikeln die weiter oben (beim transparenten Ueberzug) erwähnten Mittel angewendet, um dem Unterzug hier stets glänzen. Um das verbrauchte Aussehen zu erzielen, hat man auch schon versucht, beim Nähen abgenutzte Stahlwalzen zu verwenden; ebenso lassen sich auch durch chemische Behandlung noch besondere Effekte erreichen. 3. Chamoisleder. Das künstliche Chamoisleder fällt ebenso schmiegsam und weich aus wie das natürliche, dagegen ist es nicht wasserdurchlässig. Als Unterlage verwendet man ein Baumwollzeug, bei dem die Kette ganz gelb (mit Curcumin oder Chrysophenin) gefärbt, der Einschlag aus weich gesponnenen ungefärbten Fäden besteht. Eine Lösung von Kollodium in Essigsäure mit genügendem Zusatz von Lanolin wird auf das Zeug gegossen, worauf man es noch in ein Bad mit Türkischrotöl bringt, um die Weichheit zu erhöhen. Nach einem anderen Verfahren werden präparierte natürliche Sehnenhäute mit einer Methylalkohollösung von Pyroxylin bestrichen, womit man ein hinreichendes Fabrikat erhält; man hat es ferner der Anstrichmasse noch etwas Schmiergel oder sonst geeignete Füllmittel zuzusetzen. 4. Schuhleder. Gemahlene Lederabfälle werden mit einer Lösung von Pyroxylin in Methylalkohol und Amylazetat zusammengeführt, in Formen etwas trocknen gelassen und dann unter hydraulischem Druck zwischen mehrfachen Platten festgepreßt, worauf man sie noch vollkommen trocknen läßt. Indessen ist dieses Produkt wenig dauerhaft und besitzt den großen Nachteil gegenüber dem natürlichen Schuhleder, so unelastisch und geräuschvoll zu sein fast wie Holzschuhe. Nach einem französischen Patent (Nr. 375584, 1907) werden sehr zähe und elastische Kunstfasern unter Pyroxylin mit oder ohne Zusatz von Kamphor und verharzendem Oel zusammengepreßt. Dagegen kann für Brandsohlen und ähnliche Zwecke ein sehr geeignetes, dabei vollkommen wasserdichtes, künstliches Leder nach dem Verfahren von Walden (Vereinigte Staaten Pat. Nr. 656869, 1900) hergestellt werden. Als Unterlage verwendet man Drillich oder schweres Segeltuch. An der Stelle, wo das angestrichene Zeug unter dem Messer der Anstrichmaschine wieder hervorkommt, wird es durch ein Rührwerk mit gemahlenen Lederabfällen bestreut und lenkt dann durch Eisenwalzen, wo das Lederpulver in die Anstrichmasse eingepreßt wird, und hierauf über geheizte Walzen von 75—80°, wo nach vollständigem Trocknen der überstehende Lederstaub

abgebürstet wird. Sohlleder könnte man auf analoge Weise dadurch herstellen, daß man zwei Lagen Zeug durch Pyroxylin Lederkitt aneinanderklebt und einen starken Anstrich nach dem geschilderten Verfahren anbringt. Das Ledermehl kann auch durch Schwemmpulver, Korkmehl, Haare oder Hanf ersetzt werden. 5. Lackleder. Ebensowenig wie gutes Sohlleder ließ sich bisher ein vollwertiges Lackleder künstlich herstellen. Es fallen hier vorwiegend zwei Nachteile ins Gewicht. Durch das Gewebe des Untertrages erhält nach der Anstrich eine bestimmte Textur, welche die Illusion natürlicher Ware stört, und wenn man diese Textur durch eine Zahl von Anstrichen verwischen will, wird die Ware brüchig. Das Gewebe, bei dem dieser Uebelstand noch am wenigsten zutage tritt, ist Satin, weil hier Kette und Einschlag ganz glanzartig sind. Der zweite Nachteil ist Mangel an Fettigkeit, verglichen mit natürlichem Lackleder. Dieser fällt das größte und wichtigste Anwendungsgebiet, nämlich für Schuhe, fast ganz außer Betracht und Verwendung bleibt nur für Pferdegeschirr, Karrosserien und sonstigen Sattlerbedarf, wo Steifheit des Leders nicht Erfordernis ist. Die beste Methode ist vorläufig noch folgende: Man bestreicht den Satin mit einer ersten Schicht, die reich an Leinöl ist, läßt vollständig trocknen und besorgt die „Nadellöcher" durch Kalandern, hierauf erst bringt man die übrigen Anstriche an, von denen der letzte äußerst dünnflüssig sein muß. Eine zweite Methode besteht darin, daß man eine Masse bestehend aus gelöstem Pyroxylin, einem ungesättigten Oel, Terpentin und Farbe auf eine Glasplatte aufgießt und den so erhaltenen Film durch Kalandern auf die Unterlage aufpreßt, die mit Azeton oder Aethylazetat angefeuchtet ist. 6. Wegendeckenleder. Die Anstrichmasse enthält entweder sehr viel Rizinusöl, um die Geschmeidigkeit zu erhöhen, oder sie besteht aus einem Gemisch von Kautschuk und Pyroxylin, um die Temperaturschädigungen, namentlich wiederholtes Gefrieren und Auftauen, besser auszuhalten. Wegen des Faltens und Zusammenlegens ist dies hier besonders wichtig. Der erste Anstrich besteht aus Pyroxylin, der zweite aus einer Lösung von Kautschuk in Benzin und Amylazetat, der obersten wieder aus Pyroxylin mit vegetabilischem Oel. Für billigere Ware können auch die Kautschukanstriche verwendet werden, die jedoch die Güte beeinträchtigen. Die Verwendung von Ölen ist deshalb wenig empfehlenswert, weil er mit der Zeit an die Oberfläche tritt. 7. Lederkitt. An dieser Stelle mögen die Mittel Erwähnung finden, die man zum Zusammenleimen von angestrichenen Zeugbahnen und von Gürteln und zur Reparatur von Kunstlederwaren benützt, wo keine Zugfestigkeit beansprucht wird. Ein feiner Kitt dieser Art enthält 75% Pyroxylin und 25% Kampher in Azeton und Holzgeist gelöst; ein anderer besteht aus Pyroxylin mit Kautschuk, Herz- oder Leinöl, und teilweise mit Borax versetztem Schellack und wurde „Xylonitfirnis" genannt; das Lösungsmittel ist ähnlich, man muß einen niedrigen Siedepunkt haben. Einen brennbaren Kitt erzielt man durch Auflösen von 180 g Pyroxylin in einem Lösungsgemisch von

Amylazetat	55%
Fuselöl	12 „
Azeton	10 „
Benzin	23 „

worauf man das Ganze mit einer Lösung von 150 g Kautschuk in 210 g Schwefelkohlenstoff mischt. Ellin (Ver. Staaten Pat. Nr. 778 232, 1904) verwendet

Nitrozellulose	4,5 kg
Amylazetat	4,5 l
Azeton	36 „
Kreosot	1 „ (Desodorisator)
Kampher	1,8 kg

Beim Leimen verfährt man ebenso wie bei der Reparatur von Fahrradschläuchen.

Das Wasserdichtmachen von Geweben unterscheidet sich von der Kunstlederfabrikation wesentlich nur dadurch, daß nicht die sonstigen Eigenschaften und das Aussehen des Leders verlangt werden. Ebenso nahe verwandt mit der Kunstlederfabrikation ist die Aufbereitung des natürlichen Leders zu Lack- und Glanzleder nach modernem Verfahren. In einem späteren Artikel muß hiervon ausführlich die Rede sein.

Vorrichtungen zum Vulkanisieren von Kautschuk.

Von Ingenieur P. Hellmann in Berlin-Friedrichsfelde. (Schluß.)

Für größere Pressen und die beschriebenen Einrichtungen schon wegen des gußeisernen Kessels nicht verwendbar. Eine horizontale Kesselpresse welche diesen Mangel nicht aufweist und daher besonders für große Anfertigungen geeignet ist, ist in Fig. 17 im Vertikalschnitt Längsachse dargestellt. Es ist die Bauart von Shaw (Amerik. Patent 756 854). Der Kessel 1 ruht auf einem Pressenzylinder 2, die mit ihm fest verbunden sind. Die gesamten übrigen Teile der Presse: Kopf 3, Seilen 4 und bewegliche Preßplatte 5 befinden sich innerhalb des Kessels. Der Deckel wird am Kessel durch einen Verschluß befestigt, der mit dem in Figuren 7 und 8 veranschaulichten im wesentlichen übereinstimmt. Die Presse ist vor allem zum Vulkanisieren von massiven Radreifenbandagen bestimmt, die in Strängen von etwa 4,5 m in Formen eingelegt sind. Jede Formplatte 6 enthält 10 Stränge nebeneinander, mehr derartige Platten werden unter Zwischenschaltung von Querleisten 7 übereinander angeordnet, so daß gleichzeitig 270 m Reifenbandagen vulkanisiert werden.

Um eine derartige Formenmenge in den Kessel einzubringen und nach der Vulkanisation wieder zu entfernen, sind natürlich besondere maschinelle Einrichtungen erforderlich. Hierzu sind im Kessel zwischen den einzelnen Pressen Walzen 8 gelagert, die durch Kegelräder 9 und Welle 10 mittels eines Kurbelantriebes gedreht werden können. Die Walzen sind derart angeordnet, daß ihre Flächen über die Ebene der völlig gesenkten Preßplatten 5 vorstehen, so daß die auf diesen Platten liegenden Formen sich beim Senken der Platten auf die Walzen 8 auflegen. Setzt man die Welle 10 dann in Rotation, dann werden die Formen bei entsprechender

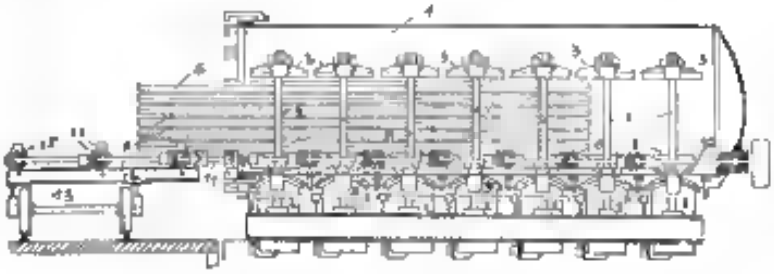


Fig. 17. Horizontale Kesselpresse von Shaw.

Google

Drehrichtung nach außen geschoben. Das an der Kesselöffnung liegende Ende der Welle 10 kann durch ein Kupplungsstück 11 mit einer Welle 12 verbunden werden, die auf einem Wagen 13 gelagert ist und mittels der Kegelräder 14 Walzen 15 drehen kann, auf denen die mit Vulkanisation fertigen Formen unter Benutzung eines Kranes übereinander aufgehängt werden. Es können daher die Formen sowohl vom Wagen 13 in den Kessel als auch umgekehrt aus letzterem herausbefördert werden.

Die Fig. 18 zeigt die Gesamtanlage. Der Laufkran 16 dient zum Transport der Formen von den Tischen 17 zum Wagen 13 und umgekehrt, mittels Kran 18 wird der Deckel 19 des Kessels 1 gehoben oder von den Kessel gebracht. Der Antrieb der Welle 10 erfolgt von der Deckentransmission 20 mit Wendegetriebe. Vor dem Kessel befindet sich ein Aufzug 21, dessen Schale 22 sowohl auf dem Boden als auch auf der Decke Gleise trägt für einen Wagen 13. Die Schale 22 kann völlig in ein Bassin 23 gesenkt werden, das Kühlwasser enthält. Nach dem Oeffnen des Kessels wird die Schale soweit gehoben, daß ihre Bodenfläche mit dem Fußboden des Arbeitsraums in einer Ebene liegt.

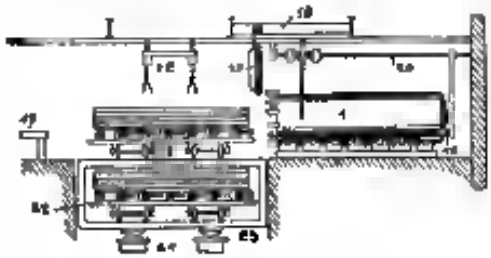


Fig. 18. Anlage einer Kesselpresse von Shaw.

Nun wird ein leerer Wagen auf diesen Boden gefahren und durch Ingangsetzen der Welle 10 mit der im Kessel befindlichen Formen gefüllt. Hierauf senkt man die Schale mit den Formen in das Bassin 23 und fährt auf die Decke der Schale einen mit Formen beladenen Wagen. Sodann kuppelt man die Welle 12 auf dem Wagen mit der Welle 10 im Kessel. Läßt diese in entgegengesetzten Sinne umlaufen, als vorher, und die Formen werden in den Kessel hineingehoben. Nach dem Verschließen wird Dampf in den Kessel geleitet und schließlich werden die Pressen angezogen. Der leere Wagen wird jetzt auf ein Seitengleis abgestellt, die Schale gehoben und der gefüllte Wagen zu den Arbeitstischen gefahren, wo die Formen entleert und wieder mit rohen Reifen gefüllt werden.

Wesentlich zahlreicher als die Kesselpressen mit liegendem Kessel sind diejenigen mit stehendem Kessel. Dies ist schon in der allgemeinen Anordnung der vertikalen Pressen und vieler Formen übereinander begründet.

In Fig. 19 ist eine solche Kesselpresse dargestellt. Es handelt sich hierbei um die Bauart von Degeville (Britische Patent 28539 v. J. 1904), sie stimmt indessen im wesentlichen mit den Ausführungen deutscher Firmen überein. Der Pressenkopf 1, der den Deckel des Kessels bildet, ist mit dem Fuß 2 in dem der Preßzylinder 3 gelagert ist, durch kräftige Säulen 4 starr verbunden. Beim Oeffnen des Kessels 5 wird demgemäß nicht der Deckel abgehoben, sondern der Kessel 5 gesenkt. Um dies zu ermöglichen ruht der Kessel auf mehreren Druckwasserkolben 6. Die Verbindung zwischen Kessel und Deckel wird durch die bekannten Klappschrauben 7 bewirkt. Die bewegliche Preßplatte 8 ist mit dem langen Kolben 9 befestigt, der sich im Zylinder 3 bewegt und wird durch Rollen an Schienen im Kessel geführt. Zur Einführung der Formen wird die Platte 8 bei geöffnetem Kessel bis zum Deckelflansch

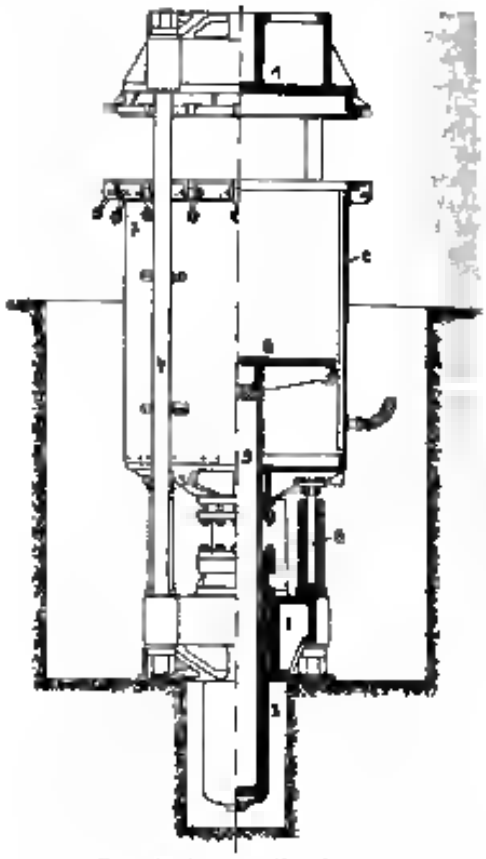


Fig. 19. Stehende Kesselpresse.

gehoben und nunmehr eine Form auf Platte 8 aufgesetzt. Darauf senkt man die Platte 8 um die Stärke der Form, bringt eine zweite auf die erste und so fort, bis der Kessel ausgefüllt ist. Sodann hebt man den Kessel bis an den Deckel heran, verbindet beide durch die Klappschrauben und läßt bei gleichzeitiger Zusammenpressung der Formen Dampf in den Kessel.

Anstatt den Kessel zu bewegen, hat man die Pressensäulen am Fuß drehbar befestigt, so daß der Deckel abgehoben werden kann (Amerik. Patent 949428). Der Kessel wird hierbei durch den Druck der Presse gegen den Kesseldeckel gepreßt, zu welchem Zweck auf der oberen Form eine Platte angeordnet wird, die mit Vorsprüngen unter innere Ansätze des Kesselflansches greift. Damit der Kesselmantel durch die Presse nicht beansprucht wird, ist der Kessel auf Stützen gelagert, die mit langen Zapfen in Führungen am Kesselboden sich erstrecken.

Bei Anwendung des wiederholt erwähnten Drehverschlusses von Shaw (Fig. 7 und 8) ergibt sich eine sehr einfache Kesselpresse (Amerik. Patent 758865). Der Kesselmantel ist unten an einem Flansch am Pressenzylinder angesetzt und trägt oben den Verschlußteil. Hierbei hat allerdings der Kesselmantel den vollen Pressendruck auszuhalten.

Eine eigenartige Kesselpresse, bei der der Verschließen des Kessels nur durch einen Preßkolben erfolgt, ist die in Fig. 20 abgebildete Kesselpresse eben falls von Shaw (Amerik. Patent 758864). Der Kesselmantel 1 trägt oben einen einfachen Flansch 2 und ist unten fest mit dem Pressenzylinder 3 verbunden, dessen Flansch den Kesselboden bildet. Im Zylinder 4 ist ein hohler Kolben 4 geführt, an dem unten eine Platte 5 mit Dichtungsringen befestigt ist. Der kräftige Kopf 6

Digitized by Google

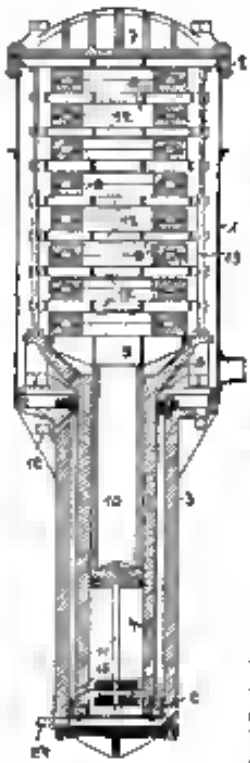


Fig. 20. Kesselpresse von Shaw mit durch Preßkolben bewegtem Verschluß

des Kolbens 4 steht durch mehrere Schrauben mit dem Kesseldeckel 7 in fester Verbindung. Die Formen 5 ruhen auf dem gitterartigen Knopf 9 des Kolbens 10, der im Kolben 4 dicht geführt ist und sich in seiner untersten Lage auf die Stange 11 aufsetzt. Die zwischen den einzelnen Formen vorgesehenen Gitter 12 besitzen Zapfen, die sich auf Stufen der Gestelle 13 auflegen können, so daß die Gitter wohl nach oben gehoben werden können, beim Aufhören des Preßdruckes in diesen in bestimmter Entfernung voneinander gehalten werden.

Die Wirkungsweise der Einrichtung ist folgende: Läßt man Preßwasser durch Rohr 14 unter Kolben 4 so wird der Deckel 7 vom Kessel abgehoben und ebenso der Kolben 10 mit den Formen 5 nach oben bewegt. Erfolgt diese Bewegung stufenweise, denn können die Formen nach und nach einzeln von ihren Traggittern 12 seitlich entfernt werden. Beim hierauf folgenden stufenweisen Senken des Kolbens 4 werden die Gitter wieder mit neu gefüllten Formen beschickt, bis nach vollendeter Füllung des Kessels der Deckel sich auf den Kessel aufsetzt. Nun läßt man Druckwasser durch das Rohr 15 einfließen, wodurch der Kolben 4 nach unten gepreßt wird, so daß eine Abdichtung zwischen Kessel und Deckel erreicht wird. Gleichzeitig tritt das Wasser durch Kanal 16 in den Kolben 4 und treibt den Kolben 10 nach oben, wodurch die Formen zwischen dem durch Kolben 4 nach unten gezogenen Deckel 7 und dem Kopf des Kolbens 10 gepreßt werden. Durch Dampf, der in den Kessel gelassen wird, wird sodann die Vulkanisation bewirkt.

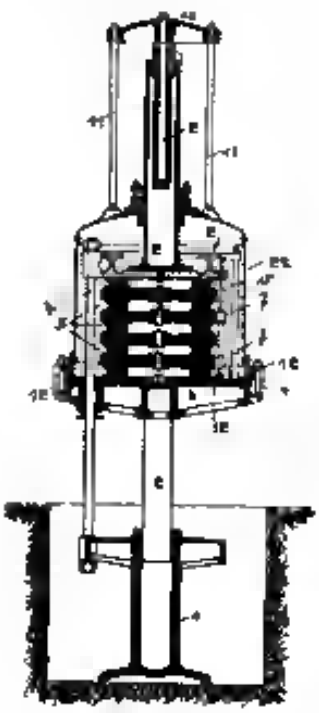


Fig. 21. Vertikale Kesselpresse der Société A. Oller & Co.

Bei den bisher beschriebenen vertikalen Kesselpressen haben die Preßkolben eine recht erhebliche Länge, obwohl beim Zusammenpressen der Formen nur ein kleiner Kolbenhub erforderlich ist. Diese Anordnung ergibt sich daraus, daß der Preßkolben als Hebevorrichtung für die Formen beim Füllen und Entleeren des Kessels dient.

Kürzere Kolben werden erhalten, wenn der Kessel selbst beweglich angeordnet ist. Eine solche Einrichtung der Société A. Oller & Co. zeigt Fig. 21 (Französische Patentschrift 431 236). Die Presse besteht aus dem Zylinder 1 mit Kolben 2, und beweglicher Preßplatte 3 der oberen Kopfplatte 6, welche durch Schrauben 4 mit dem Zylinder 1 fest verbunden ist, sowie einigen Zwischenplatten 7 mit den Formen 5. Die Platte 6 trägt einen Zylinder 8, in dem ein Kolben 9 beweglich ist, der mittels der Traverse 10 und den Zugstangen 11 mit dem Kessel 12 in Verbindung steht. Der Kesselflansch 13 kann an der Platte 3 durch die bekannten Klappschrauben 14 befestigt werden. Zur Entleerung der Presse wird nach dem Lösen der Kesselschrauben 14 der Kolben 9 nach oben bewegt, so daß der Kessel 12 abgehoben wird und die Formen 5 freiliegen. Nun senkt man die Platte 3, wobei die Zwischenplatten 7 entsprechend den vorgesehenen Schleppschrauben 15 in bestimmtem Abstande voneinander hängen bleiben und die Formen werden gelüftet. Da die Formkerne von kräftigen Federn getragen werden, findet hierbei ein Abheben der Kerne von den Formen statt.

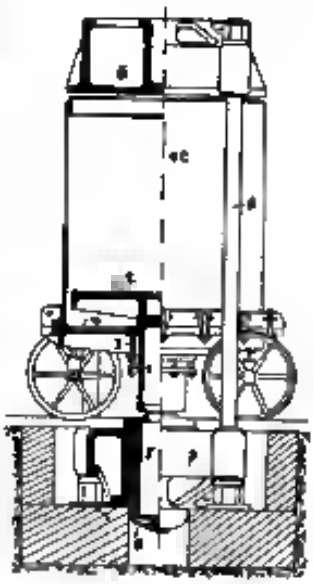


Fig. 22. Kesselpresse.

Ebenfalls mit beweglichem Kessel ist die Presse von Desnoyelle ausgerüstet, welche die Figur 22 veranschaulicht (Franz. Patent 373 859). Hier ist der Preßkolben in zwei Teile geteilt, den oberen Teil 1, der die bewegliche Platte 2 trägt und durch Stopfbüchse 3 im Kesselboden 4 hindurchtritt und den unteren Teil 5, der sich im Zylinder 6 des Pressenfundaments 7 bewegt. Der Teil 5 greift mit einem Führungsansatz in das untere Ende von Teil 1 und besitzt genau den gleichen Durchmesser wie dieser. Die Oberplatte 8 der Presse ist durch die Säulen 9 mit dem Fundament 7 verbunden. Der Kessel 10 ist oben durch einen festen ebenen Boden verschlossen, der sich gegen die Platte 8 legen kann und wird an dem Boden 4 durch Klappschrauben befestigt. Der Boden 4 ist mit mehreren Rädern versehen, so daß nach dem völligen Senken des Kolbens 5 der Kessel aus der Presse herausrollen und unter eine Hebevorrichtung gefahren werden kann, mittels welcher der Kessel 10 hoch gehoben wird, nachdem die Klappschrauben gelöst und zurückgeklappt worden. Beim Pressen der Formen wird Kesselboden 4 bis zur Anlage gegen Platte 8 angehoben, so daß der Kessel frei hängt und sich ohne Behinderung ausdehnen kann. Die Presse ist besonders für große, schwere Formen geeignet.

Schließlich sei noch die Kesselpresse von Williams erwähnt (Amerik. Patent 933 868). Bei dieser (Fig. 23) ist zu einer Presse, die auch von den üblichen Vulkanisationspressen

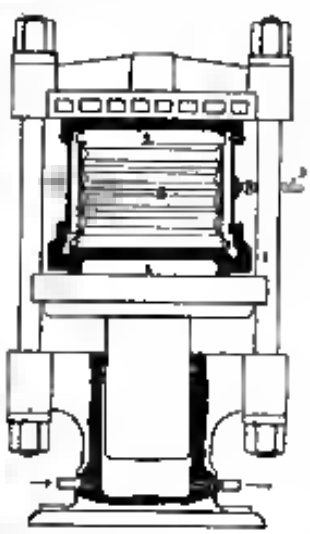


Fig. 23. Kesselpresse von Williams.

Google

sierpressen im Wesen nicht unterscheidet, lediglich ein Kessel mit Mantel 1, Deckel 2 und Boden 3 hinzugefügt. Der Boden 3 ist außen als Führungsfläche ausgebildet, an der ein Flansch 4 am Mantel 1 dampfdicht geführt ist. Der Heizdampf wird durch Rohr 5 in den Kessel geleitet, in und die Vulkanisierformen. Die ganze Einrichtung kann ohne weiteres zwischen die Platten einer gewöhnlichen Presse geschoben werden und verwandelt diese in eine Kesselpresse.

Außer den bisher erläuterten Vulkanisiervorrichtungen ist noch eine große Anzahl von Vorrichtungen bekannt und im Gebrauch, welche spezielleren Zwecken dient. Eine noch nur kurze Beschreibung der wichtigsten Typen würde ohne den Umfang der vorliegenden Abhandlung weit hinausgehen. Es sei indessen noch eine Gattung erwähnt, welche allgemeines Interesse bietet, nämlich diejenige der Vorrichtungen zum Vulkanisieren von Kautschukgegenständen in beliebigen Längen. Die höheren Vulkanisiervorrichtungen, vor allem die Vulkanisierkessel, gestatten naturgemäß nur die Behandlung von Gegenständen, die nicht länger sind, als die Kessel selbst, so daß z. B. zum Vulkanisieren von Schläuchen von 35 m Länge ein ebenso langer Kessel erforderlich ist. Daß derartige Vorrichtungen hinsichtlich des Raumbedarfs und der an ihre Gefäße sich ergebenden Wertes die Fabrik ziemlich erheblich belasten, ist ohne weiteres klar, man hat daher auf verschiedenen Wegen versucht, diesen Mängel zu begegnen. Ein einfaches Mittel, lange Kessel zu vermeiden, besteht darin, daß die Schläuche oder Stränge um solche Gegenstände herdeckt, sie sich in erster Linie, auf eine Trommel in Schraubenwindungen aufgewickelt und mit dieser in einen kurzen Kessel eingebracht werden (z. B. Britische Patente 5515 v. J. 1903). Statt dessen führt man die Gegenstände um profilierte Walzen, die von einem endlosen Bande umgeben sind, welches dann Kautschuk in die Profilierung einpreßt. Die Walzen selbst, sowie Heizkammern, welche die Walzen teilweise umschließen, werden mit Dampf gefüllt (Britische Patente 2939 v. J. 1903). Bei diesen Vorrichtungen findet jedoch eine Krümmung der Kautschukgegenstände statt, die zur Folge hat, daß die Inlagen Schlängelung sich von selbst klemmen. Wegen dieser unangenehmen Erscheinung sucht man die Schläuche nur möglichst gerade zu führen. Bei der Vorrichtung von Lekn (Britisches Patent 2341 v. J. 1883) schließt sich an die Schlauchpresse, mit der die Stränge geformt werden, ein an beiden Enden offenes Rohr an, das von einem mit Dampf gefüllten Heizmantel umgeben ist. Durch dieses Rohr bewegt sich ein endloses Förderband hindurch, das den zu vulkanisierenden Gegenstand trägt. Die Länge des Rohres, die Geschwindigkeit der Bewegung des Förderbandes und die Temperatur im Rohr sind so bemessen, daß der Gegenstand fertig vulkanisiert das Rohr verläßt. Handcock (D. R. P. 173082) benutzt zum gleichen Zweck ein elektrisch beheiztes Rohr. Damit dieses eine kurze zu sein braucht, wird eine hohe Erhitzung angewendet. Bei einer Temperatur von 500° C soll eine völlig richtige Vulkanisation in 25—30 Sekunden erhalten werden. Die Zusammensetzung der Masse und die Rohkautschukarten sind hierbei natürlich von nicht geringer Bedeutung. Bei den zuletzt erwähnten Vorrichtungen findet die Vulkanisation unter Atmosphärendruck statt, was, wie bereits früher bemerkt wurde, nicht immer zulässig ist. Außerdem treten auch die Mängel der Heißluftvulkanisation ein. Die Einrichtung von Grimann (D. R. P. 198881 und Britisches Patent 2b627 v. J. 1907), welche in Fig. 24 nebenstehend veranschaulicht ist, gestattet die Anwendung von Dampf auch unter höherem Druck als 1 Atmosphäre. Mehrere Rohre 1 sind zweckmäßig vertikal nebeneinander angeordnet und durch Anschlußstücke 2 derart miteinander verbunden, daß jedes Rohr oben an das eine und unten an das andere der beiden benachbarten Rohre angeschlossen ist. In den Anschlußstücken 2 sind Schnecken 3 drehbar gelagert, das erste und das letzte Stück 2 tragen oben offene Rohre 4, die ebenso wie das betreffende Anschlußstück mit Quecksilber gefüllt sind. Der zu vulkanisierende Strang wird über die Scheiben 5 und 6 in das Rohr 4 eingeführt, gelangt über die erste Scheibe 3 in das erste Stück 1, von diesem über die zweite Schnecke 3 in das zweite Rohr 1 und so fort im Sinne der Pfeile 7 durch sämtliche Rohre hindurch, bis er über Scheiben 8 und 9 abgeführt wird. Der Dampf wird durch Rohr 10 zugeleitet, das Kondenswasser fließt durch Rohr 11 ab. Die Führung über Scheiben ist hier nicht rechtlich, die der Strang abwechselnd nach entgegengesetzten Seiten gekrümmt wird. Die Vorrichtung wird in wenigstens 10 gewinnen Pressungen in Frage kommen, denn nehmen bei dem vielfach üblichen Vulkanisierdruck von 4½ Atmosphären müssen die Rohre 4 etwa 3,5 m lang sein.

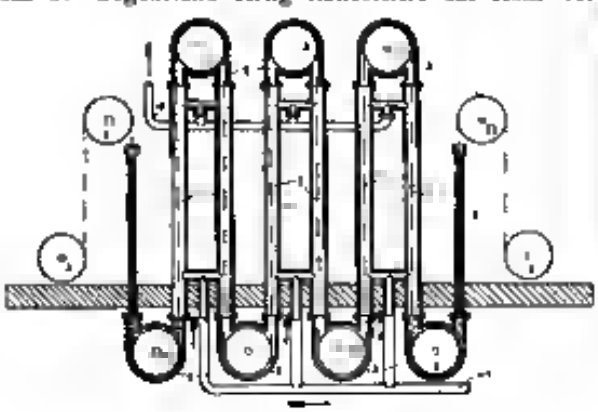


Fig. 24. Vulkanisiervorrichtung von Grimann.

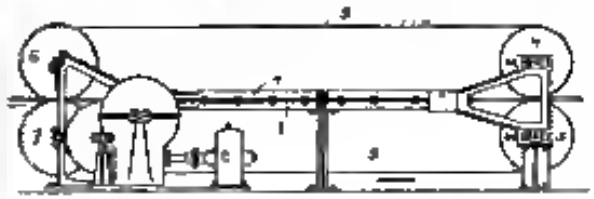


Fig. 25. Vulkanisiervorrichtung von Gammeter.

Eine erheblich größere Pressung gestatten die Vorrichtungen von Gammeter. Fig. 25 zeigt von den Anlagen gemäß D. R. P. 202592 eine Seitenansicht, Fig. 26 einen Querschnitt der Form. Zwei hohle mit Dampf gefüllte Kammern 1 und 2 sind fest miteinander verbunden und enthalten die Formräume 3 zur Aufnahme der Kautschukstränge. An beiden Enden der Kammern sind Schnecken 4, 5, 6 und 7 angeordnet, von denen letztere durch einen Motor 8 gedreht werden. Um die Schnecken 4 und 6 sowie 5 und 7 ist eine Anzahl von Drähten 9 gelegt, welche durch die Formhöhlung der Kammern 1 und 2 geführt sind und die Wandungen der Form völlig bedecken, so daß der eingebrachte Kautschukgegenstand allseitig von diesen Drähten umgeben ist. Führt man den Kautschukstrang zwischen den Schnecken 4 und 5 ein und läßt die Scheiben 6, 7 derart erteilen, daß die Drähte 9 sich im Sinne der Pfeile bewegen, dann wird der Strang durch die Form gezogen und gleichzeitig vulkanisiert. Durch entsprechende Bemessung der Formhöhlung und des Kaut

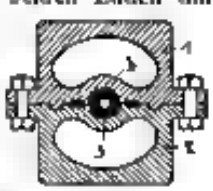


Fig. 26.

Digitized by Google

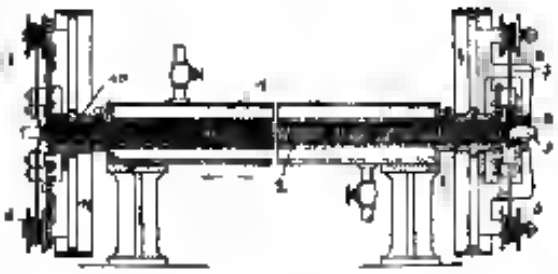


Fig. 27

schlauchgegenstände kann man recht erhebliche Pressungen erhalten. Schläuche werden an einem Ende verschlossen und mit Wasser, Luft usw. unter dem erforderlichen Druck gefüllt. Bei der Vorrichtung nach Amerik. Patent 1004865 (Fig. 27) werden die Kautschukstränge abwechselnd mittels Draht umhüllt, dieser ist jedoch nicht parallel zur Bewegung des Schlauches usw. geführt, sondern in Schraubenwindungen um diesen herumgewickelt, es handelt sich also im wesentlichen um Vulkanisation von Gegenständen mit kreisförmigem Querschnitt. Zur Herstellung der Umwicklung ist auf jedem Ende 3 des durch die Vulkanisierkammer 1 sich erstreckenden Führungsrohres 2 ein Rad 4 drehbar angeordnet, das Spulen 5 und 6 trägt, von denen der Draht 7 abgewickelt und durch ein Mundstück 8 zum Schlauch 9 geführt wird. Auf dem entgegengesetzten Ende 10 des Rohres 2 sitzt ein zweites Rad 11, an dem eine entsprechende Aufwickelvorrichtung vorgesehen ist, mittels welcher der Draht auf Spulen 12 und 13 aufgewickelt wird. An Stelle von Draht kann natürlich auch flaches Band verwendet werden.

Referate.

Ludwig A. Thiele: Die Fabrikation der Gelatine. (Chem. Zeitg.)

Die Gelatine wird heute in Millionen von Pfund hergestellt, besonders für Nahrungsmittel, Zuckerwaren etc., dann für Photographie, Lithographie, Kapseln, Filter- und Folienindustrie usw. — Für die Fabrikation der Gelatine unterscheidet man sechs Operationen: 1. Reinigung und Behandlung der Rohmaterialien, 2. Extraktion der Gelatine, 3. Konzentration der dünnen Gelatinelösungen, 4. Abkühlen und Auflegen, 5. Trocknen und 6. Fertigmachen (Mahlen und Verpacken).

Rohmaterialien. Die wichtigsten sind Knochen, bezw. Ossein und Lederleder. Die Knochen werden gewaschen, zerkleinert, entfettet und mazeriert; bei der Mazeration der Knochen mit verd. Mineralsäurelösungen (wie HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) werden bis zu 90% an phosphorsaurem Kalk als Nebenprodukt gewonnen. Nach dem Bergmann'schen Verfahren arbeitet man mit schwadigen Säure, die durch eine Reihe von geschlossenen Bottichen zwangläufig zirkuliert. Das nach Bergmann dargestellte Gelatin soll von weißerer Farbe sein als das nach dem älteren Salzsäureprozeß erhaltene, welch letzteres gewöhnlich mehr gelb erfüllt und bei der Herstellung von farblosen Gelatinen besondere Schwierigkeiten bietet. — Lederleder herrührend von den verschiedensten Tieren, wird in grünem, gesäuertem Zustande durch vorgekalkt und entfettet oder gesäuert und gebrühkalkt oder gekalkt und getrocknet den Fabriken geliefert. Trocknes Leimleder gibt eine Durchschnittsausbeute von 40—50% Gelatine, während Ossein Ausbeuten von 45—85% ergibt.

Fabrikation. Die Rohmaterialien werden gewaschen und zum Zwecke der Aufschwellung in große hölzerne oder gemauerte, mit Rührvorrichtungen versehene Gefäße eingetragen. Hierauf folgt ein mehrere Wochen lang in gleichen Zwischenräumen zu erneuerndes Baden in Kalkmilch von 1° Bé oder Natronlauge zum Zwecke des Vertreibens etwaiger Fett- und strukturfremder Schmutzung. Dem Kalkbade folgt eine Waschoperation, hierauf ein Säurebad zum Zerstören der letzten Spur Alkali, schließlich eine Bleichoperation und ein endgültiger Auswaschen zur absoluten Neutralität. — Das von den Waschmaschinen kommende abgetropfte Rohmaterial, welches etwa das 3½-fache seines Gewichts an Wasser absorbiert hat, wird nun in die Extraktionsgefäße eingetragen (vierseitige oder runde Bottiche mit durchlöchertem Boden), mit warmem Wasser benetzt, im Dampf bis zur gewünschten Höchsttemperatur angeheizt und die Gelatinelösungen abgelassen, sobald diese eine Konzentration zwischen 4—6% an Gelatinemeter gemessen, anzeigen. Von einem Extraktionsgefäß werden 4—6 Abläufe abgelassen, je nach Material und Arbeitsweise zwischen 40—93° C.; aus einer etwa 2000 Pfund betragenden Charge einer 60%igen Rohmaterialien werden 2000 bis 4000 Gallonen dünner Gelatinelösungen der verschiedensten Dichte abgelassen. In einer Reihe von Patenten und dem Verfahren beschrieben, welche die Extraktion in viel kürzerer Frist und bei möglichst konzentrierter Konzentration gestatten.

Konzentrieren. In modernen Anlagen wird die Konzentration der dünnen Gelatinelösungen in Vakuum-Verdampfapparaten der Ein-, Zwei- oder Mehr-Körper-Methode nach Yaryan, Swenson, Zaremba und Kestner ausgeführt; hier werden die dünnen (4 bis 6%igen Extraktionsbrühen bis auf 12—20% eingedickt. Wenn ganz dünne Gleitgelatine hergestellt werden soll, so darf daher zu weitgehende Konzentration unterbleiben, im Gegenteil ist es vorteilhafter, die Lösungen möglichst dünn abzuziehen und unter mechanischen Auflegeapparat zu verwenden. Die Mehrzahl aller dieser Konstruktionen bei über rotierende Trommel laufende Bänder oder Hürtel von Wachstuch oder von Metall mit darüber oder darunter angeordneten Kühlbehältern. Die vorher möglichst bis nahe zur Erstarrungstemperatur abgekühlte dünne Gelatinelösung wird auf das Band aufgeflossen gelassen; während des Transportes erstarrt die Brühe und wird am Wendepunkt des Bandes und vor dem Ablaufen auf ein zweites rotierendes Band, in Längsstreifen zerschnitten. Auf dem zweiten Bande werden die langen Streifen quer zerteilt und die so gebildeten Gelatetafeln am unteren Wendepunkt des Bandes selbsttätig auf darunter vorbeigeführten Netzrahmen geliefert.

Abkühlen und Auflegen. In Fällen, wo mechanischer Auflegeapparat verwandt wird, werden die von der Konzentration kommenden „dicken" Brühen in einzelnige Metallkasten abgezogen und entweder an der Luft oder in besonderen Kühlkästen erstarren gelassen.

Das Trocknen erfolgt in Kammern, diese haben einen Querschnitt von etwa 6 Fuß und 4 Zoll, sind 70—100 Fuß lang und mit Geleisen versehen, an dem einen Ende der Kammer werden die Heizkörper und am anderen die Saugventilatoren angebracht. Die Temperatur im Innern der Kammer schwankt je nach der Qualität der Ware und Jahreszeit von 29—43° C. Der Trockenprozeß ist eine der wichtigsten Operationen und erfordert eine ständige Beaufsichtigung, da hier leicht etwas verdorben werden kann; ungenügende Luftzirkulation erzeugt Luftstagnationen und liefert eine schleimige Ware, zu langsame Zirkulation verlängert die Zeitdauer und gibt minderwertige Tafeln, während ein zu starker Luftstrom die Ware zusammenschrumpft und ein zu heißer Luftstrom die Gallerte wieder flüssig macht, so daß sie durch die Netze fließt. Die Zirkulation der Luft durch die Kammer sollte nicht mit zu großer Geschwindigkeit vor sich gehen, höchstens 12 Fuß pro Sekunde, da die Luft sich nicht sonstwohl mit Feuchtigkeit sättigt. Die Zeitdauer des Trocknens ist abhängig einerseits von der Dicke der Tafeln, andererseits von ihrem Wassergehalt und der Feuchtigkeit der Luft; je konzentrierter eine Gelatinelösung ist, desto länger dauert die Trocknung. Zur Kontrollierung des Ganges der Trocknung ist ein Hygrometer und zum Messen des Luftgehalts ein Anemometer erforderlich.

Fertigmachen. Die getrockneten Gelatetafeln werden von den Netzen genommen, in Fässer gepackt oder wie in Amerika meist üblich, in eine Brechmaschine geworfen, um die unbrauchbaren Gelatetafeln mit besonderen Mühlen gemahlen werden. Die gemahlene Gelatine wird der Größe der Körnung entsprechend gesichtet und in Fässer verpackt. Soll ganz feines Gelatinepulver dargestellt werden, so muß die angemahlene Ware nochmals weiter vermahlen werden. —s.

E. Steinapart: Der gegenwärtige Stand der Mercerisation (Färberzeitung 1912).

R. gibt zunächst einen sehr interessanten historischen Ueberblick über die erste Entwicklung dieses Verfahrens, wie zuerst nebensächliche Effekte in den Vordergrund traten und erst spätestens die „Glanzerzeugung" die Hauptsache wurde. Es wird dann die physikalische Seite der Mercerisation genauer besprochen, und zwar wird die Cuticula bei dem Mercerisationsprozeß (nach Lindt) vollständig erhalten bleiben und als halbdurchlässige Membran wirken. Wasser diffundiert dabei schneller aus der Faser als Natronlauge eindringt. Der sonst osmotische Druck der Lauge hängt dabei theoretisch von der Konzentration und Temperatur der Lauge in der Weise ab, wie es praktisch mit den Tatsachen übereinstimmend gefunden wird. Gleichzeitig ist auch es erklärlich, daß Schwefelsäure 10% Tw. Chlorzink 200° Tw. Jodkalium, Barium-quecksilberjodid gleichfalls mercerisierend wirken. Außerdem bewirkt das Zusammenziehen der Cuticula beim Mercerisieren im angespannten Zustand den stumpfen Aussehen bei dieser Art der Mercerisation. Eine Gruppe von Tatsachen läßt sich also mit dieser Ansicht in Uebereinstimmung bringen. Die Mercerisation ist demgemäß praktisch nur an langfaserigen Baumwolle mit Erfolg auszuführen, weil nur diese im verspannten Zustand geeignet gespannt werden kann. Ein

Digitized by Google

Mercerisieren der einzelnen Säuer unter Spannung ist bisher trotz zahlreicher Patente technisch nicht möglich.

Betreffs der chemischen Eigenschaften der mercerisierten Baumwolle bespricht R. 1. die gesteigerte Hygroskopizität 2. Zunahme der mechanischen Festigkeit 3. Abnahme der Beständigkeit gegen hohe Temperatur 4. verhältnismäßige Beständigkeit der blauen Jodverbindung gegen Waschen (Lange'sche und Hübner'sche Reaktion) 5. das gesteigerte Färbevermögen. Anschließend werden die Methoden zur Bestimmung des Mercerisationsgrades besprochen. Lange'sche Methode Entfärbungsdauer nach Behandlung mit Chlorzinkjodlösung. Hübner Farbtiefe nach Behandlung mit Chlorzinkjodlösung. Koechs Aufnahme substantiver Farbstoffe etc. 6. Gesteigerte Aufnahmefähigkeit für Acetamine. 7. gesteigerte Hydrolysengeschwindigkeit (nach Schwalbe). Weiters werden besprochen die Natronaufnahme von Zellulose sowie die chemische Zusammensetzung der nach dem Auswaschen des Natrons zurückbleibenden Hydratzellulose die jedenfalls ein Abbauprodukt der Zellulose ist. Es folgen die Zusammenstellungen der Untersuchungen über Abhängigkeit der Festigkeit und der Verkürzung von der Konzentration respektive der Lauge.

Nun folgt eine Besprechung der Mercerisiermaschinen von Woolcock, Kinnaweler, Niederschlesische, C. G. Hoffmann (für Garn), Zittauer Maschinenfabrik, Gebrüder C. G. Hoffmann, Mathis (Stück) und hierauf Festlegung der Tendenzen der Maschinen: 1. Sparsamkeit im Laugenverbrauch, 2. Erzielung strahlenreicher Färbung, 3. beim Nachahmung von Seidengriff. Betreffend Sparsamkeit im Laugenverbrauch folgt eine Uebersicht über die Laugenrückgewinnung bei der Garn- und Stückmercerisation. Die Strahlenfreiheit hängt vom Feuchtigkeitsgehalt der Ware, der Trocknung im Maschine etc. ab.

Für Erzielung des guten Seidengriffes werden als wesentlich angegeben: 1. Gegenwart von Soda oder Alkali im Färbebad, 2. Gegenwart einer guten Seife im Färbebad, 3. Avivage mit einer unschädlichen Säure. Weniger wesentlich für den Griff ist gutes Auswaschen der Seife und gutes Mercerisieren. Verdünnung der Gesamtarbeit durch gleichzeitiges Färben und Mercerisieren ist trotzdem bisher nicht gelungen. D.

Eugen Schmidt: Beitrag zur Appreturanalyse. (Cöth. Chemiker Zeitung 1912.)

In seinem Aufsatz hat Autor besonders den qualitativen Nachweis folgender Substanzen in Kartoffelstärke gesucht: Glukose, Gummiarabikum, Dextrin, Leim, Norgine, Tragant, isländisches Moos, Leinsamen, Carrageheenmoos und Eiweiß.

Eine ganze Reihe dieser Substanzen kommt auch für plastische Massen in Betracht, doch ist zu berücksichtigen, daß für diese Zwecke die Massen meist unlöslich gemacht werden, wodurch sich die Reaktionen je nach dem Härtungsverfahren ändern werden.

Als Analysengang bei Anwesenheit sämtlicher obiger Substanzen wird angegeben: Fette oder Harze werden in einer besonderen Probe bestimmt (Extraktion mit Chloroform etc.). Anorganische Substanzen werden gleichfalls gemäß dem gebräuchlichen Analysengang in einer separaten Probe bestimmt.

Die Rückstände von der Fettextraktion werden für den eigentlichen Analysengang mit Wasser behandelt (wie ist nicht angegeben, doch ist jedenfalls sehr gründliche Behandlung nötig) und die Appreto in Lösung gebracht. — In einem Teil der Lösung prüft man nun in bekannter Weise mit Jodlösung auf Dextrin und Stärke, in einem weiteren Teil auf Glukose mit Fehlingscher Lösung.

Ein Teil wird nun mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt, die Norgine in gelatinösen Flocken fällt. Man erwärmt filtriert, kühlt das Filtrat ab und versetzt es mit einigen Tropfen reichlicher Ammoniumoxalatlösung. — Leim fällt bisher sofort oder nach einiger Zeit als flockiger weißer Niederschlag. Man filtriert nach einiger Zeit, eventuell das Filtrat mit Ammoniak und setzt Alkohol zu.

Eine eventuelle Fällung würde enthalten: Stärke, Dextrin, Gummiarabikum und Pflanzenschleime (außer Norgine). Im Filtrat sind eventuell Glukose und Glycerin enthalten.

Da auf Stärke Dextrin und Glukose bereits vorher geprüft wurde, bleibt nur mehr die Prüfung auf Pflanzenschleime und Gummiarten. Man prüft nach Mussal (Anleitung zur qualit. Appretur- und Schlichteanalyse) mit Bleiessig. Voraussetzung zur Erzielung brauchbarer Resultate ist das Vorhandensein genügender Substanzmengen.

Als charakteristische Reaktionen werden weiters angeführt: Alkohol fällt Dextrin, Stärke, Gummiarabikum, Pflanzenschleime, Leim, Eiweiß, Glukose nur in konz. Lösung. Fehlingsche Lösung wird reduziert durch Glukose, weiters Dextrin in konz. Lösung, durch Pflanzengummi und Tragant nach längerem Kochen. Tannin fällt Leim, Eiweiß, isländisches Moos und Leinsamenschleim. Dextrin in konz. Lösung. Bleiessig fällt Pflanzenschleim, Pflanzengummi, Eiweiß, Leim und Stärke in konz. Lösungen. 5% Kupfersulfatlösung fällt Norgine, wird beim Kochen reduziert durch Glukose, Pflanzengummi, Tragant, Dextrin in konz. Lösung. Bariumwasser fällt Pflanzenschleime, Norgine, Stärke, Leim, Eiweiß, gibt beim Kochen mit Tragant in konz. Lösung Gelbfärbung, die beim Erkalten verschwindet. Verdünnte Säuren fällen Norgine und Eiweiß, verzuckern Stärke, Dextrin, Pflanzengummi und -schleim. Jodlösung färbt Stärke blau, Dextrin braunrot.

Speziell hat der Verfasser noch folgende Reaktionen untersucht mit Nullers Reagens und mit Ammoniummolybdat. Nullers Reagens gibt mit Gummiarabikum halb schwach gelbe Färbung, beim Erhitzen unter Verfärben einen feinen schwarzen Niederschlag, unlöslich in H_2SO_4, CH_3COOH. Norgine ohne starkgelbrote Färbung, Kochen fällt Norgine in Flocken. Tragant schwach gelbe Färbung, heiß schwache Fällung. Leim hält nichts, heiß rasche noch starke schwarze Fällung (rascher als Gummiarabikum) in $HaCOOH$ kalt. — Flüssigkeit ist grün. — In mineralsaurer Lösung entsteht die Fällung nicht, sondern nur milchige Trübung. Carrageheenmoos hält hockige Fällung, löslich in H_2SO_4. Leinsamenschleim hält schwache Gelbfärbung, heißer schwach rötlicher Niederschlag, der später schwarz und fest wird. Glukose hält nichts, heiß zuerst später schwarz werdender Niederschlag. Eiweiß hält nichts, heiß ein rötlicher Niederschlag, der sich schnell in einer kalten Flüssigkeit löst, nach einiger Zeit geringe Schwarzfällung. Isländisches Moos hält nichts, heiß Trübung. Eine ganze Reihe obiger Reaktionen wird durch freie Säuren (unternommen werden besonders Schwefelsäure und Weinsäure) beeinflußt.

Ammoniummolybdat zeigt folgende Reaktionen: Leim hält intensive weiße Fällung, die beim Erhitzen verschwindet. Viel freie Säure verhindert die Fällung. Reagens nach Schmidt fällt stärkere Norgine weiße Fällung, die beim Erhitzen fadenförmig wird. Gummiarabikum hält Trübung, heiß stärker werdend und blaugrün werden (falls nicht zu viel Mineralsäuren anwesend). Tragant: Leinsamenschleim ähnlich Gummiarabikum. Glukose heiß Grünfällung ohne Trübung. Carrageheenmoos: Dextrin, isländisches Moos nichts.

Beim praktischen Untersuchen ist in möglichst konzentrierten Lösungen zu arbeiten und die Reaktionen eventuell mehrfach zu wiederholen. D.

H. Krause: Niello. (Gürtler-, Bijouterie- und Metallwarenindustrie. 1912. S. 28.)

Unter Niello — von ciellum schwarz — versteht man die Ausfüllung der Vertiefungen reliefierter Metalle durch Sulfide von Schwermetallen (des Silbers, Kupfers, Bleis etc.), die gegen Metallschwarz Schwefelfüsse gemischt. Das Niellieren läßt sich in gewissem Maße mit dem Emaillieren vergleichen, nur liefert es viel widerstandsfähigere Produkte als dieses. Es ist eine schon vor über 4000 Jahren aus dem Aegypten mit großer Vollkommenheit geübte Kunst, die in der Neuzeit nur in untergeordneter Weise angewendet wird. Der deutsche Ausdruck „Blachmail" der noch im 18. Jahrhundert gebraucht wurde, ist allmählich außer Anwendung gekommen. Aus der unten angeführten tabellarischen Uebersicht über die Zusammensetzung von Niellomassen geht hervor, daß bei älteren Vorschriften das Silber im Vordergrund steht, während es gegen Kupfer und Blei bei neueren Vorschriften bedeutend zurücktritt oder auch gänzlich fehlt.

	Silber	Kupfer	Blei	Quecksilber	Schwefel	Salmiak	Borax
Plinius, „Historia naturalis"	3	1	—	—	h	—	—
Theophilus, Schedula	h	2	1	—	unbest.	—	—
Cellini, Trattati	1	2	6	—	„	—	—
Augsburger Vorschriften (Gerle, Kunstkammer 1720)	1	2	2	—	—	—	—
	—	—	1	1	1	—	—
Karmarsch (Handbuch der mechanischen Technologie)	1	1	1	—	schwer	—	—
	h	1h	16	—	96	—	4
	2	h	8	—	24	—	1
	3	3	7	—	24	—	—
	1	2	2	—	12	—	—
Hart	h	9	9	—	48	mit Salmiaklösung anfeuchten	
Rückle (Schmuckbuch)	5	5	7	—	6	2	24
„	1	2	4	—	5	—	—
Tule (Berliner Metallfärbung)	1	6	1d	—	30	1	—
„ (Wegner Gold, Silber und Eisenniello)	1	5	7	—	4	1	24

Es wird dann ein altes Rezept zur Herstellung von Niellomasse nach dem „Schedula diversarum artium" des Theophilus in deutscher Uebersetzung angeführt und konstatiert, daß diese Darstellungsweise in allen wesentlichen Punkten mit der später gebräuchlichen übereinstimmt. Von Rußland her kam im 17. und 18. Jahrhundert eine besondere Niello-Ausführung zur Anwendung, deren Produkt nach dem Ort, in dem es zuerst hergestellt wurde, Tulasilber genannt wurde. Es werden zum Schluß einige im heutigen Kunstgewerbe angewendete wenig haltbare und daher minderwertige Imitationen von Niellotechnik erwähnt, die mit Hilfe chemischer Beizung oder durch Lackfarben hervorgerufen werden. F. Z.

Utz, Farbe und Lack im Jahre 1911. („Farbe und Lack")

Autor gibt eine ausführliche Uebersicht über im verflossenen Jahre über diesen Gegenstand gemachten Veröffentlichungen. Es werden Rohmaterialien, Herstellungs- und Untersuchungsmethoden der Oelfarbe besonders berücksichtigt. Das Material wird in folgende Haupt-

Digitized by Google

abschnitte eingestellt, wobei eine jeweilige Angabe der Herkunft der betr. Artikels und eine diese Charakteristik des Gegenstandes stattfindet: 1. Harze, 2. Öle, 3. Terpentin und Terpentinöl, 4. Farben, 5. Kitmatte. F. Z.

Naß. **Einiges über Kunstseide-Glühkörper** (Journ. Gasbeleuchtungt. Die Bemühungen, Glühkörper aus Kunstseide herzustellen, reichen bis in das Jahr 1903 zurück, an welche Zeit Kaufler seine Versuche damit begann, die Kunstseidelösung mit den Leuchtsalzen zu mischen und aus diesem Gemisch Fäden zu spritzen; der Erfolg blieb aber aus. Heute wird die Kunstseide, genau so wie Ramiegarn, zu Schläuchen verstrickt und dann mit Leuchtsalzen getränkt. Schon bei dieser Tränkung macht sich ein großer Unterschied zwischen den Pflanzenfasern und dem Kunstfaden geltend. Erstere lässt aus Zellen zusammengesetzt, die sich bei der Tränkung mit der Leuchtsalzlösung füllen, einigegelassen, besteht die getränkte Faser, welche unter dem Mikroskop genau so aussieht wie eine imprägnierte aus lauter Einzelzellchen, die durch Scheidewände voneinander getrennt sind. Der drahtartige Kunstfaden dagegen quillt in der Leuchtsalzlösung auf wie Leim in kaltem Wasser und liefert mit ihr einen Körper, der in seiner ganzen Masse zusammenhängt und gleichförmig ist; der nach der Tränkung stark gequollene Kunstseidenfaden verliert seine Quellung selbst bei scharfem Trocknen nicht völlig. Indessen genügt bei ihm allein die einfache Tränkung, es ist vielmehr eine Nachbehandlung nötig, die entweder Fabrikgeheimnis ist oder unter Patentschutz steht. — Den deutlichen Unterschied zwischen dem Ramieladen und dem Kunstfaden erkennen man schon äußerlich nach dem Herausbrennen der Faser. Der Ramieladen macht den Eindruck eines zarten, seidenartigen Hanfstrickes und dreht sich bei Beginn Brennen immer mehr auf, bis er schließlich zerfällt; der Kunstseidenfaden dagegen ist mit einem Drahtseil zu vergleichen, er dreht sich selbst bei langem Brennen nicht auf, da er ja aus verzwungen unendlich langen Fasern besteht.

Die bisherigen Kunstseideglühkörper hatten noch zwei Mängel, einmal ließ die Lichtstärke zu wünschen übrig, dann aber die Festigkeit ganz bedeutend, sobald man den abgebrannten Körper durch Tränken mit Kollodium versandfähig machte, durch das Kollodionieren wird ja im allgemeinen eine Herabsetzung der Widerstandsfähigkeit des Strumpfes nach erfolgtem Abbrennen herbeigeführt.

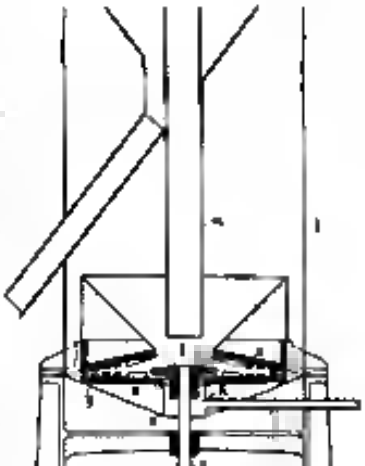
Neuerdings ist in der Berlin Anhaltischen Maschinenbau-A.-G. in Berlin gelungen, diese Schwierigkeiten zu überwinden und einen Glühkörper aus Kunstseide herzustellen, dessen nach dem Kollodionieren noch eine überraschende Festigkeit zeigt und am Lichtkörper hinter dem guten Ramiekörper nicht zurücksteht. Zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit gegen Erschütterungen durch senkrechte wie auch wagerechte Stöße verwendet man die Stoßmaschine von Dandridge, die die Zahl der Erschütterungen bis zum Bruche des Glühkörpers liefert, das Mal für neue Widerstandsfähigkeit. Gute Ramiekörper ertrugen, falls sie noch nicht gebrannt haben, auf einer solchen Maschine 500 bis 1000 Stöße, nach einer Brennzeit von 10 Stunden nur noch etwa 100 Stöße. Kunstseideglühkörper der B. A. M. A. G., die 500 Stunden gebrannt hatten, ertrugen im Durchschnitt noch 600 Stöße, von dem Brennen waren sie selbst nach 6000 Stößen noch unbeschädigt. Die abgebrannten Glühkörper sind so zähe, daß man sie an einem Stativ aufhängen und mit Gewichten belasten kann; die Tragfähigkeit eines solchen Glühkörpers beträgt anfangs im Mittel etwa 20 g, als Glühkörper, der 500 Stunden gebrannt hatte, trug noch vier Stunden lang ein Gewicht von 15 g. —

Patent-Bericht.

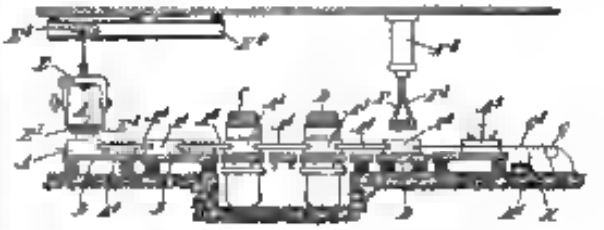
Plastische Massen (Zellulose, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b)

D. R.-P. Nr. 245 168 vom 2. X. 1909. **Alonzo Heal in Albany, V. St. A.: Verfahren zur Herstellung von Bällen aus Zellulosehalbzeug mit Zellulosedamphäuten.** Die fertig gepreßten Teile eines Balles E werden mit der Schale D umgeben, die den Ball vollkommen einschließen und dann wird die ganze Kugel E in zwei Gummibeutel F hineingedrückt. Die sich überlappenden Kanten der Gummibeutel F werden durch Gummipasta miteinander verkittet, so daß die Abschließ luft- und wasserdicht ist, worauf der ganze Ballkörper Wasserhähnen gebracht und nach A a des Heberschen Hahnverfahrens einem so hohen Druck ausgesetzt wird, daß die Zellulosehalbe D und die den Massenball bildenden Teile fest miteinander vereinigt werden. Dieser auf die eben beschriebene Weise hergestellte als eine homogene Masse anzusprechende Körper wird nunmehr wieder aus einer Weichgummihülle herausgenommen, überdreht und poliert, wobei die Flächen G natürlich rund in Wegfall kommen. H.

D. R. P. Nr. 244 781 vom 21. IX. 1910. **W. Müller in Elberfeld: Maschine zum Zerkleinern von Zellulose, Gummi usw.** bei der das zu zerkleinernde Gut durch Luftdruck zerstäubt wird. Der rotierende Mahlkörper a sitzt mit seiner Nabe b auf Achse c mit Riemenscheibe h. In der Nabe der Nabe b sind im Mahlkörper Aussparungen d angebracht. Der obere Mahlkörper a ist hohlzylindrisch. Nabe d endet oben in einem Luftverteilungskegel f. Mahlkörper a und e erhalten auf einer gegeneinandergerichteten Fläche einen Bürstenreihen g. Durchwindleitung l steht in Verbindung mit dem Verteilungskegel f. Über dem Mahlkörper a ist der Separator I angebracht, in dem sich die Aufgabetrichter befindet. Der zu zermahlende Gummi wird in Stücken dem Aufgabetrichter w zugeführt, gelangt dann zwischen die beiden Mahlkörper a und e, wobei er vorzerkleinert stattfindet. Die gehärtete Druckluft, die aus der Leitung l kommend in den Behälter d eintritt, strömt durch die Ausspargungen d unter den Kegel f und verteilt sich nun nach allen Seiten der Mahlbahnen. Hierbei ergreift sie den vorzerkleinerten Gummi und treibt ihn gewaltsam durch die Bürstenreihen g, wobei ein vollständiger Zerkleinern des Mahlgutes eintritt. Gummi, Steßsteinchen und dergl. werden nun von der Druckluft dem Separator s übergeben, wo die Trennung der einzelnen Materialien erfolgt. H.



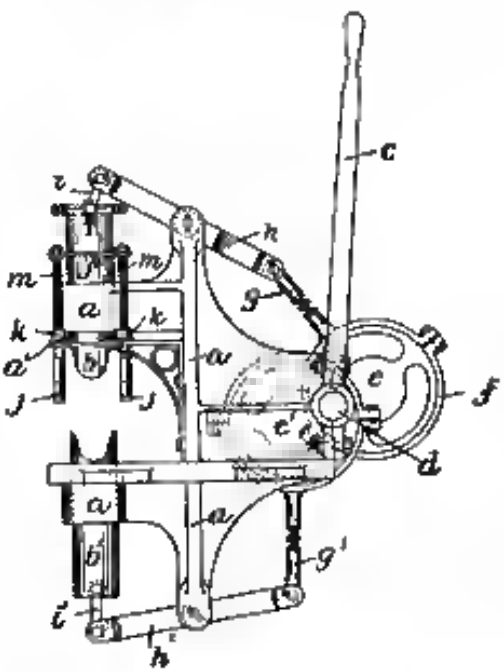
D. R. P. Nr. 244 971 vom 1. IX. 1910. **C. Lawes Witts in Millwall, Engl.: Vorrichtung zum Formen von Zellulosestangen aus Kautschuk usw.** (Zusatzpatent zu Patent Nr. 63 000 und Beiteilung des Patents Nr. 25 307 u. J.) Inhaber dieses ist der Millwall Rubber Company Limited in Hampshire (England), zuletzt wohnhaft in Patent Nr. 1009504 von Xavier Gustavo in Hampshire (England). Eine Reihe von Formen A bis A⁸ ist durch Zugstangen A⁹ miteinander verbunden. In einer Presse C, durch die die Formen A bis A⁸ sich hindurchbewegen, wird die Masse unter Erhitzung gepreßt und in einer ähnlichen Presse d unter Erhitzung gegebenenfalls unter gleichzeitiger Abkühlung. Über dem ersten Tisch B ist eine Hebevorrichtung E mit Greifern E¹ E² aufgehängt, zweckmäßig an einer Katze E³, die auf einer Führung E⁴ emporhoben werden kann. Die Greifer E¹ und E² passen in entsprechende Vertiefungen eines Deckels A¹. Den Deckel kann man dann um die Greifer E¹ und E² drehen, so daß man auf alles Seiten leicht gereinigt werden kann. Eine ähnliche Greifvorrichtung F F¹, die über einem Tisch E hinter der Presse D angeordnet ist, kann durch eine hydraulische Hebevorrichtung F² in die Höhe gehoben werden. Von einer Winde G führt eine Kette G¹ an den Form A⁸; um der Winde ist ein Gelenk H vorgesehen, auf dem Wagen H¹ laufen, die die Formen zum ersten Tisch E zurückführen. In die Form A wird das Material eingefüllt und das Deckel A¹ nachdem er gereinigt worden ist, von die Form auf den Tisch gelegt. Nun wird die Winde G in Betrieb gesetzt, und die Kette G¹ zieht die Form A⁸ und dann I und die übrigen Formen um ein bestimmtes Stück vorwärts, so daß die Form A an die Stelle der Form A⁸ gelangt, wobei sie ihren Deckel A¹ um sich herschiebt. In dieser Stellung wird das Material auf dem zweiten Tisch B der dauernd erhitzt ist, vorgewärmt. Nun wird der Deckel auf die Form gesetzt, worauf der nächste Anzug der Winde die an die Stelle der Form A⁸ bringt. Hier wirkt die Presse C, während die Erwärmung bis auf die Vulkanisierungstemperatur aufrechterhalten wird. Die Winde wird nun wiederum angetrieben, so daß die Form in die Presse D gelangt, in der sich die Masse unter Druck abkühlt. Alsdann wird die Form an die Stelle der Form A⁸ gezogen, wonach der Deckel mit Hilfe der Klaue F F abgehoben wird. Nun werden



Digitized by Google

Zwischenstücke über die Form gelegt und der Deckel auf diese hergestellt, worauf man die Formmasse dem darauffliegenden Deckel an die Stelle der Form A^2 befördert und dann die Kuppe G abnimmt, um sie mit der nun zu verschließenden Form zu verbinden. Darauf wird die Form A^2 mittels des Wagens H vom unteren Tisch B zurückgeführt, und der Vorgang beginnt von neuem. H.

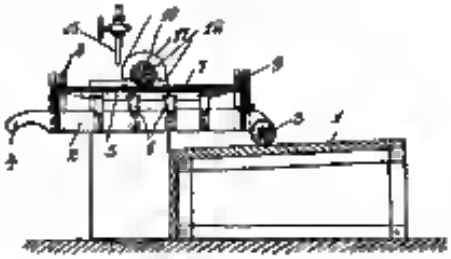
D. R.-P. Nr 244472 vom 20. XII. 1910. The New Excelsior Rubber Works Limited in Eccles, Lancashire, Engl. Vorrichtung zur Herstellung hohler Kautschukbälle. Das Maschinenständer a ist mit Führungen für die beiden Schneidstempel b, b^1 versehen, die gleichartig gestaltet sind und zweckmäßig aus Guß aus bestehen. Die Schneidbacken des Stempel sind derart angeordnet, daß sie beim Auftreffen nebeneinander passen. Um sich deckenden Schneidkanten der Backen verlaufen nach einer weitenförmigen, geschlossenen Kurvenkurve, so daß das Ausschneiden der Fassonplatten aus den Kautschukstücken mittels der feststehenden Ränder Schneidbacken erst erfolgt, nachdem die Platten deren Mulden form entsprechend gebogen worden sind. Zwischen den beiden Stempeln b, b^1 steht ein Fingerpaar j an Spindeln, die oben durch ein Querhaupt j^1 miteinander verbunden sind. Die Spindeln sind in zwei Augen k einer Konsole a^1 geführt und stehen unter der Einwirkung starker Federn m, die entweder dem Querhaupt j^1 und den Augen k



eingeschaltet sind. Wenn der Stempel b nach abwärts verschoben wird, nimmt er das Querhaupt j^1 u. s. K. durch eine Schraube n mit, die in einem Auge o am oberen Stempel b einstellbar angeordnet ist. Zur Herstellung einer Ballen wird ein zweckmäßig quadratischer Stück Kautschuk auf die Führungen j und ein ähnliches Stück oben auf den unteren Stempel d gelegt. Hierauf wird der Schneidstempel b senkrecht abwärts und der Stempel d senkrecht aufwärts bewegt, bis der obere Stempel auf die obere Platte trifft, die auf den Trägern j ruht. Bei Fortsetzung dieser Bewegung wird die Platte abwärts in die Schneidbacken hineingedrückt, bis die beiden Stempel d d dicht aufeinander und infolgedessen aus den beiden Gummiplatten bestrichener Platten zwei ausgeschnittene elliptische Stücke ausgeschnitten werden. In der Schlußlage der Stempel werden die Ränder der Stücke miteinander vereinigt, so daß ein ungeschnittener Ball entsteht, der dann in einer Form in üblicher Weise aufgeblasen oder durch bekannte Verfahren zu seiner richtigen kugelförmigen Gestalt aufgeblasen wird. H.

D. R.-P. Nr 245148 vom 25. VIII. 1910. Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik in Bonn. Verfahren zur Herstellung gelochter gummierter Lederstreifen aus natürlichen oder künstlichen Hölzern. Die verkleinerte Masse wird zunächst in der Weise vorgeprüft, daß der mikroskopische Zusammenhang der Holzteilchen, gleichzeitig aber noch eine gewisse Porosität gesichert ist, damit auch die gewünschte Zerchung auf den vorgesehenen Gegenstand aufgebracht und schließlich erfolgt die Härtung und Fertigstellung des Gegenstandes. Der Verfahren ist besonders für Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Phenolen geeignet. Man verwendet das Zwischenprodukt, welches bei dieser Kondensation entsteht, und preßt oder formt dieses in den Tablettenmaschinen oder einer anderen Presse zu den Knöpfen oder den sonst gewünschten Gegenständen. Nachdem dies geschehen ist, werden die Knöpfe oder Gegenstände mit Schablonen bedeckt und entweder die Lackstofflösungen oder -mischungen aufgespritzt. Hierauf erfolgt die Fertigstellung des Gegenstandes durch Erhitzen, gewöhnlich unter Anwendung von Druck. In genau der gleichen Weise werden natürliche Harze verarbeitet. Indem man dieselben in Pulverform in Tablettenmaschinen preßt und nach der Aufbringung der Mustern durch Erhitzen u. dgl. eine Härtung vornimmt. H.

D. R.-P. Nr 245562 vom 27. I. 1911. Johann Moellenkamp in Frankenthal, Ka. Alzey. Vorrichtung zum Reinigen alter Luftschlauchs oder ähnlicher Gummigegenstände. Auf einem nach vorn etwas geneigten Tisch 1 liegt ein Rahmen 2 mit Rädern oder Rollen 3. Der Rahmen hat zwei Handgriffe 4, an welchen er auf dem Tisch 1 von Hand hin und her bewegt werden kann. Der Rahmen trägt eine Unterlage 5 für den Reifen, die durch entsprechende Bänder 6 in gehöriger Spannung gehalten wird. Auf ihr wird der zu reinigende Schlauchstück 7 aufgelegt, am vorderen Ende durch eine Klammer 8 gehalten, während zweckmäßig am hinteren Ende der Rahmens eine lederne Rolle 9 liegt, die den Schlauch hier fest auf seine Unterlage drückt. Die Klemme am hinteren Ende ist als Rolle 9 ausgebildet, damit man, wenn der Schlauch noch endlos ist, ihn bequem nach vorn ziehen kann, nachdem er der Länge des Rahmens entsprechender Teil der Schlauches bearbeitet ist. Vor dem Tisch ist eine Welle 10 mit Fuß- und Lenkstange 11 gelagert, die im vorliegenden Fall drei



Walzen 12 aus Bimsstein, Sandstein oder einem ähnlichen härteren Stoff trägt. Eventuell könnten auch Nuten am Umfang der Walzen vorgesehen sein. Natürlich kann man auch Hartgußwalzen oder auch Holzwalzen, die mit einem Überzug u. B. Schmirgelsteinen o. dgl. versehen sind, oder gewöhnliche Schmirgelscheiben für diesen Zweck benutzen. Die Bearbeitung findet in der Weise statt, daß man zunächst das zu reinigende Schlauchstück 7 zwischen die Klemmen 8 und 9 des Rahmens 2 hineinnimmt und dann den ganzen Rahmen von Hand unter der ersten Walze hin und her verschiebt. Durch die seitliche Umrandung der Walze wird dabei die Oberfläche schon vorweg gereinigt. In dieser Weise wird nun die frühere höhere Fläche des Luftschlauches gereinigt. Dann wird zweckmäßig der Schlauch in Wasser eingeweicht und der Arbeiter bringt den ganzen Rahmen unter die zweite Walze, die schmaler gehalten ist und an ihrem Umfang etwas hohlig ist. Mit dieser Walze werden diejenigen Stellen der Schlauchoberfläche bearbeitet, welche, die als etwas tiefer lagen, nicht von der ersten Walze getroffen wurden. Um jetzt die innere Seite des Luftschlauches zu reinigen, wird der Schlauch umgedreht, so daß diese Fläche nach oben kommt, und dann wird der Rahmen unter der Walze 12 in der gleichen Weise hin und her geführt. Vor der Walze 12 liegt ein Rohr 15, aus welchem Wasser mit Lauge vermengt dem Schlauch zugeführt wird. Auf diese Weise bilden sich sehr leicht die innenseitigen des Schlauchs mitgenommenen Teilchen mühelos mit entfernt werden. H.

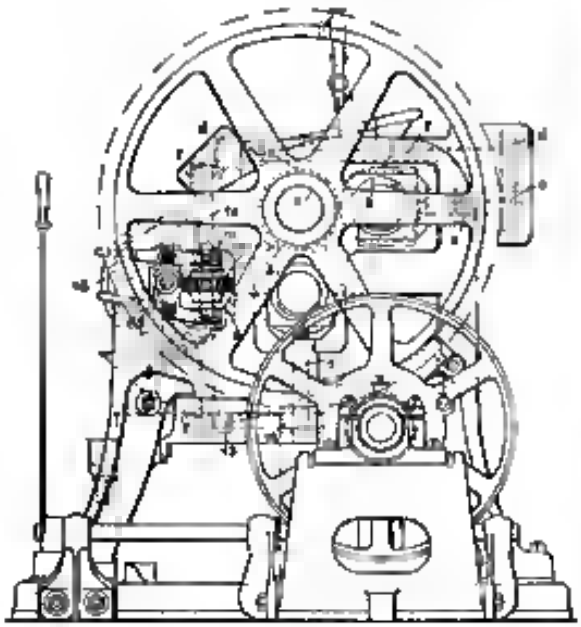
D. R.-P. Nr 245 [illegible] vom 1. II. 1910. Hanauer Gummi- und Celluloid-Fabrik in Hanau. Rahmenform. Verfahren zur Herstellung von hohlen Gummiartikeln und anderen Hohlkörpern aus Gummi durch Einsetzen je einer Gummiplatte in jede von zwei einander entsprechenden Formhälften und darauf folgender Zusammenpressung der Formplatten. a, b sind zwei durch Scharniere oder andere verbindende Formplatten; a, b in demselben eingeordnetem

je von einem Rand c umgebene Vertiefungen, zum denen die der einen Platte hinein der anderen Platte entsprechen; e, e sind die in einer der Platten c h eingelassenen k, wie, die in einen Kanal l münden, der mit einer nicht dargestellten Saugvorrichtung in Verbindung gesetzt werden kann; d, d sind enge Verbindungskanäle zwischen den Vertiefungen h und den Kanälen e, g ist die Schraube zwischen und h bezeichnet die durch eine Schraube, welche der erforderliche Druck auf die aufeinandergeklappten Platten ausgeübt werden kann. Die Herstellung der Halbkugel mittels dieser Vorrichtung wird in der folgenden Weise bewirkt. Auf jede der aufgeklappten Formplatten c wird eine Gummiplatte gelegt. Sodann

Digitized by Google

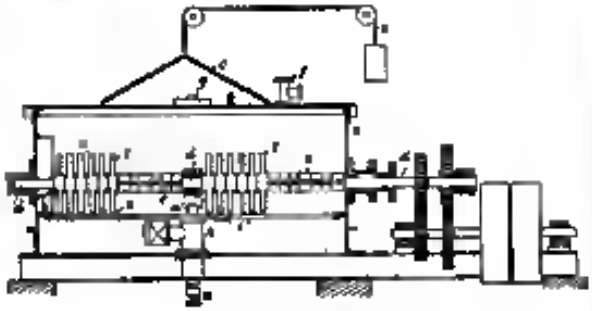
werden die Kanäle c beider Platten mit der Zuleitung b Verbindung gesetzt und dadurch die Gummiplatten in die Vertiefungen d hineingezogen. Hierauf werden die Formplatten a auseinandergeklappt, wie mit punktierten Linien angegeben, und sowohl als durch geeignete Vorrichtung, beispielsweise in einer Schraube d zusammengepreßt, wodurch die beiden Gummiplatten auf den Rändern e dicht an die Vertiefungen d herum aneinander vorzüglich werden. Die Saugleitungen werden nunmehr abgestellt und die obere Gummiplatte wird zurückgeklappt, wonach die Bälle ausgeschnitten und in gewöhnlicher Weise weiterbehandelt werden. Auch andere Hohlkörper aus Gummi, wie Signalringe, Schläuche und technische Gummiwaren u. dgl., können mit einer derartigen Vorrichtung hergestellt werden. H.

Britisches Patent Nr. 8094 a. J. 1911. Robert Bridge in Carlisle (Lancaster). Verfahren zum Wiedergewinnen von Kautschuk aus Kautschukhaltigen Stoffen. Von den drei Walzen des Maschinengerüstes Walzen 1 und 2 wagerecht nebeneinander, während unter Walze 1 die Walze 3 angeordnet ist. Walze 1 dreht sich in festen Lagern, die anderen beiden können verschoben werden. Hierzu dient bei Walze 2 ein Spindel 4 als mittels Zahnräder 5, 6, Welle 7 und Kegelräder 8 und 9 von der vertikalen Welle 10 gedreht wird.



Für Walze 3 ist Spindel 11 vorgesehen, die mittels Zahnräder 12, 13 ebenfalls von Welle 10 angetrieben wird. Notwendig ist die beschriebene Stellvorrichtung für jeden Walzenlager, also doppelt vorgesehen. Auf Wellen 15 seitlich Schneckenräder 14, welche in Schnecken auf einer wagerechten Welle 16 eingreifen, die ein Handrad 17 trägt. Durch Drehen an diesem werden beide Walzen 2 und 3 gleichmäßig verstellt. Um auch eine verschiedene Einstellung zu ermöglichen, sind auf den Wellen 16 Kupplungen 17, 18 angeordnet, die unabhängig von einander ein- oder ausgerückt werden können. H.

Britisches Patent Nr. 1424 d. J. 1911. W. Hierlmeier Nachf. in Hamburg. Vorrichtung zum Entrollen von Kautschuk. In dem Trog a mit dem abhebbaren Deckel d sind



mehrere Wellen d gelagert, welche versetzt angeordnete Rührer e tragen. Durch diese wird der Kautschuk während der Extraktion durchschüttelt, so daß immer wieder neue Teile mit dem Extraktionsmittel in Berührung kommen. H.

Britisches Patent Nr. 1133 da. J. 1911. Bernard Lefeber und Albert Cogelle in Mons (Belgien). Verfahren zur Herstellung von Schläuchen aus Kautschuk. Die einzelnen Fäden, aus denen die Schläuche hergestellt werden, werden durch mehrere Kammern hindurchgezogen, in denen das Kautschukklebung unter Druck bedeutet gasförmigen und jedem Kratzschnittruftrag eine Trocknung durchgeführt und gelangen endlich durch ein Kühlrohr hindurch zu einer Verschlußvorrichtung. H.

Britisches Patent Nr. 24795/1911. Arthur Edward Molthews und Edward Halland Strange in Staple Inn (London). Herstellung von synthetischen Kautschuk. Man löst ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder eine Legierung, Mischung oder Amalgam dieser oder Dienyl, Isopren oder sehr Homologen oder Derivate einerseits in Gegenwart einer anderen Metalls einwirken. K.

Britisches Patent Nr. 26413/1911. Jodo Torno in South-Edinglund (Essex). Herstellung einer Kautschukkorrektur. Man behandelt Gelatine mit molekularen Mengen von Karbolsäure und Alkali in der Hitze in Gegenwart von Wasser. K.

Britisches Patent Nr. 11471/1911. Fritz Polcomer in London. Verfahren zur Herstellung von doppelkolloidhaltigen Schwammmassen, Kautschuk, Kunstperlen und Reliefs. Das Rohmaterial wird heiß vulkanisiert unter einem so hohen Druck (30—300 atm.) stark Gases, daß das Gas die Masse durchdringt. K.

Britisches Patent Nr. 1444/1911. Edward Gaulon Rudolf Mordt in London. Herstellung einer neuen gerbstoffhaltigen Produkte. Fette oder Öle werden mit Nitrozellulose und Kampfer oder Kampferersatzmitteln gemischt und dann mit organischen Substanzen, die negative Substituenten aufweisen (wie Nitrotoluol, Nitroxylol, Chlornitrobenzol, Nitronaphthalin) erhitzt. K.

Französisches Patent Nr. 435239. François Ledrell und Raoul Desgeorge. Verfahren zur Bedeckung von Kasein zwecks Entleimung von zur Herstellung von Gegenständen aller Art bestimmten Gegenstände. Man läßt sich bilden in dem Kasein eine gewisse Menge von Feuchtigkeit und eine Gärung durch Zusatz eines Salzes oder einer Säure, worauf das so behandelte Kasein in die Form von Blöcken, Platten usw. übergeführt wird und diese mit Formaldehyd behandelt werden. K.

Französisches Patent Nr. 431417. Pierre Jean Fournié Pannier. Glasieren von Zelluloid. Den zum Glasieren des Zelluloids erforderlichen Flüssigkeiten (Eisessig, Aceton) wird zwecks Aufhebung oder Abschwächung der Opalisierung ein Terpenprodukt (Terpendiol, Terpineol) zugesetzt. K.

Französisches Patent Nr. 430650. Léon Torrel und Georges Noël. Herstellung elastischer Produkte und von Ersatzprodukten für natürliche Leder. Man läßt Ammoniak oder Amine auf die Kondensationsprodukte von Schwefeldioxydverbindungen auf fette Öle, oxydierte fette Öle, geschwefelte fette Öle usw. eventuell in Gegenwart von die Reaktion fördernden Mitteln (wie Natriumacetat, Calciumcarbonat, Kupferchlorid) einwirken. K.

Französisches Patent Nr. 435384. Henri Carroll. Verfahren zur Regenerierung von Abfallkautschuk. Der in Stücken übergeführte Kautschuk wird bei 125° C. mit Kaltvaseline behandelt und redaktionell ein Lösungsmittel der Unterschied der Vaseline herausgewaschen. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Aufschwung am Kunstseidenmarkt. Seit einiger Zeit hat sich der Kunstseidenmarkt, der bekanntlich jahrelang sehr schwach lag, aufhellend gebessert, und zwar so gebessert, daß wir nicht allein den niedrigsten Stand erreicht, sondern sogar eine bedeutende Besserung der Preise, die früher ziemlich im argen lagen, zu verzeichnen haben. Der Hauptgrund des lang anhaltenden Niedergangs der Kunstseidenpreise war wohl der Umgust der Mode für kunstseidene Bänder und die schlechte Geschäftslage in den Zweigen der Besatzartikelmoche, namentlich aber im Wuppertal, das bekanntlich stets die Hauptverbraucher an Kunstseide war. Wenn auch ein Umschwung in der Beschäftigung des Wuppertales noch nicht eingetreten ist, so hat sich die Mode jedoch anderen kunstseidenen Artikeln zugewendet und zwar hauptsächlich den Kunstseidenstickereien für die namentlich Plauen, Annaberg, Ehrenstock, Welpert und andere Industriestädte in Betracht kommen. Die Stickereiindustrie gebrauchte seit langer Zeit enorme Quantitäten kunstseidener Zwirne, so daß das Verbrauch für diese Artikel jetzt das Hauptabsatzgebiet im Markte darstellt. Außerdem hatte sich in der Zwischenzeit manche anderen Branchen der Kunstseide zugewendet. So werden z. B. jetzt Theaterstücke aus Kunstseide, 200 bis 300 Denier, fabriziert und sie hebt mit ihrem wunderbaren Glanz und ihrer Duftigkeit einen derzeitigen Eindruck und finden infolgedessen großen Absatz. Außerdem werden Kragenschoner und seit etwa einem Jahr in außerordentlich großem Maße Krawattenstoffe und leichte Stückwaren, entweder mit Baumwollfäden oder Seiden- und auch Kunstseidenfäden und mit Kunstseidenschuß fabriziert. Die Krawattenstoffe namentlich erfreuen sich einer steigenden Beliebtheit, und die Stoffhersteller wird richtiglich auch in Zukunft niemals wieder von der Anwendung von Kunstseide abkommen können, da die betreffenden Artikel in Kunstseide in hervorragender Schönheit, und natürlich aus allen Dingen in besonderer Preiswürdigkeit hergestellt werden können. Eine Folge der verstärkten Verbrauchs auf dem Kunst-

Digitized by Google

seidenmarkte ist eine gegenwärtig ziemlich stark sich bemerkbar machende Knappheit der Materials. Alle Fabriken sind durchweg sehr gut beschäftigt, zum Teil sogar außerordentlich gut, und einige sind auverdauft bis Ende diesen Jahres. Dies bezieht sich namentlich auf die Fabriken, die Kunstseiden herstellen nach dem Chardonnet-Patent weil diese Seiden für die Stickereiindustrien und zwar für die Wirkstoffbranche besonders in Betracht kommen. Für die Kleiderstoffe haben bei uns die Viskosenseiden eingebürgert, doch die Mode überhaupt eine sehr große Knappheit eingetreten weil die Einfuhr der ausländischen Seiden seit einiger Zeit durch die Uebernahme eines deutschen Patentes von seiten einer großen Fabrik gesperrt worden ist. Trotz billigsten Stand der Kundschaftspreise bewegten sich dieselben um 11 bis 11.50 Mk. per Kilo derzeit sogar wurden aus zweiter Hand nach bisherigen Preisen angeboten, während deutige derartige Angebote längst verschwunden sind und die Fabriken viel höhere Preise fordern, und zwar teilweise für sehr entfernte Lieferungen, reichtens für das Jahr 1913, die sie bis Ende 1912 ausverkauft sind. Für feine Titres, die namentlich in der Wirkstoffindustrie gangbar sind, also Titres von 7/8 bis 100 Denier werden noch höhere Preise bezahlt, teilweise enger mit erheblichem Aufschlag, wird darin die Knappheit am größten ist. (Der Kunstseidenhandel.)

Deutsche Kunstleder-A.-G. Köln (bei Cosmig). Der Jahresbericht für 1911 erwähnt die Durchführung der Kapitalerhöhung von 1 auf 2,1 Mill. Mk., wovon 1/2 Mill. Mk. zum Erwerb der Anteile der Kunstleder-Fabriken Karl Bockhacker G. m. b. H. Gummersbach (Rheinland), und die übrige 1/2 Mill. Mk. zur Stärkung der Betriebsmittel diente. Erzeugung und Absatz konnten immer gesteigert werden doch wird andererseits über fortgesetzte Erhöhung der Preise für die Rohstoffe, besonders für Baumwollgewebe und Spiritus erhöhte Löhne und infolge verschärften Wettbewerbs gedrückte Verkaufspreise geklagt. Einschließlich 1.620 Mk. (i. V. 34.411) Vortrag ergibt sich ein Gewinn von 476.223 Mk. (471.321), aus dem nach 129.204 Mark (112.631) Abschreibungen und 44.189 Mk. (71.463) Rücklagen 4% (10%) Dividende mit 216.000 Mk. (140.000) verteilt werden können nach 14.444 Mk. (48.111) Gewinnanteilen und Belohnungen sowie 4.669 Mk. (4.525) für die Unterstützungskasse und 300 Mk. (2000) für Talonsteuer verbleiben 36.178 Mk. (16.327) Vortrag. Der Auftragbestand, der im neuen Jahr herübergenommen wurde, bietet für mehrere Monate entreichende Beschäftigung. — In der in Dresden (Ranthaus Hotel Arnhold) abgehaltenen ordentlichen Generalversammlung waren vierzig Aktionäre mit 1.717.000 Mk. Aktienkapital vertreten. Vor Eintritt in die Tagesordnung gedachte der Vorsitzende Kommerzienrat Arnold in einem warmempfundenen Nachruf der großen Verdienste des im Berichtsjahre verstorbenen Direktors des Gesellschaft, Bossert-Nettelbeck, zu dessen ehrendem Gedenken sich die Anwesenden von ihren Plätzen erhoben. Im Rahmen der Tagesordnung entspann sich dann zwischen der Verwaltung und mehreren Aktionären eine lange Debatte. Der in viele Aktionärkreisen unerwartet gekommenen Rückgang der Dividende von 14% im Vorjahre auf 4% und den damit zusammenhängende Sinken des Aktienkurses gab namentlichen Aktionären Anlaß, die Gewinnbeteiligung, die Bilanz und die Gewinn- und Verlustrechnung unter die dritte Sonde zu nehmen. Rechtsanwalt Hellmisch-Dresden als Vertreter einer großen Anzahl Aktien dem sich die Kunstleder-Aktien an der Dresdner Börse und den vorliegenden Geschäftsbericht der seiner Ansicht nach zu wenig das neuerworbene Bockhacker'sche Unternehmen und dessen Jahreserträgnisse berücksichtigt habe, zu sprechen. Er wünschte hierüber vom Vorsitzenden Erläuterungen, auch hinsichtlich verschiedener Posten der Bilanz, sowie des Gewinn- und Verlustkontos. Trotz der großen Hoffnungen, die man s. Z. an den Erwerb der Kunstleder fabrikten C. Bockhacker, Gummersbach, geknüpft habe, trotz der Kapitalerhöhung sei weniger (307.000 Mk.) verdient worden. Vom Vorsitzenden wurde betont, daß man nach der Fusion mit Bockhacker und dem Tode des äußerst tüchtigen Direktors Nettelbeck 1911 sich in einem Uebergangsjahr befunden und in der Organisation zum Teil noch bessere Wege gewählt habe, daß man aber auf der andern Seite auch mit der scharfen Konkurrenz kleiner Außenseiter zu rechnen hatte, da die Verkaufspreise nicht gleich in Einklang mit den stetig steigenden Rohmaterialpreisen und Löhnen bringen ließen. Die gewünschte Spezialisierung der Kosten Bockhacker G. m. b. H. und der Deutschen Kunstleder-Akt.-Ges. oder eine Sonderbilanzierung der ersteren läge aber Konkurrenzrücksichten nicht im Interesse der Unternehmens. Der Artikel Kunstleder sei übrigens sehr der Konjunktur unterworfen und bringe das eine Jahr mehr, der andere weniger Verdienst. Pflicht und Bestreben der Verwaltung sei es daher peinlich zu bilanzieren und eine angemessene Dividendenkasse einzuhalten. Die Einführung der jungen Aktien an der Dresdner Börse wird bald in die Wege geleitet werden. Der Geschäftsbericht und die vorgeschlagene Gewinnverteilung, insbesondere die Ausschüttung von 4% Dividende wurden endlich einstimmig genehmigt.

Verband der Deutschen Linoleum-Fabriken. Die im Verbande vereinigten sieben Aktiengesellschaften haben als bisher zum Herrn G. Huxel ehrenamtlich verwalteten Sitz eines Vorsitzenden vorläufig nicht wieder besetzt, nachdem Herr Huxel wegen Arbeitsüberhäufung dieses Amt niedergelegt hat. Dagegen wurde eine selbstständige Dezernentenstelle für die Führung der Geschäfte errichtet und mit dieser Leitung Herr Fritz Schönebeck in Köln a. Rh. betraut.

Kunstkorkfabrik G. m. b. H. in Frankenthal (Pfalz). Unter obiger Firma wurde ein neues Unternehmen mit Mk. 120.000 Stammkapital gegründet zwecks Herstellung und Verkauf von Kunstkork, Korkersatzstoffen, Korkdichtungen etc. Geschäftsführer sind die Herren Kurt Gerdes und H. W. Reuter in Mannheim.

Die Firma **Max Valen & Söhne** in Arbeitung d. Br. gründete in Ungarn mit einem Aktienkapital von zwei Millionen Kronen eine Fabrik zur Herstellung von mannigfaltigem Baumwollgarn.

Die Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik in Mannheim, deren Mk. 3 Mill. Aktien noch im Besitz einiger Familien befinden, gibt den Ringgemäß, ohne dieses Entschädigung durch [illegible] Gewinn- und Verlustkonto schließen zu machen mit Mk. 21.902.4 (i. V. Mk. 2.404.457) an. Ueber die Verteilung (i. V. 2% pCt. Dividende) mit nachfolgenden Dividende und Tantiemen erfordern Mk. 1.669.373 zum Vortrag bleiben Mk. 421.765.

Die auf Verwertung des Kud. Lindmayerschen Patents gegründete **Gandhides Akt.-Ges. in Berlin** weist für 1911 das erste Betriebsjahr nach Mk. 54.815 Abschreibungen einen Verlust von Mk. 13.111 (Mk. 11.017) aus. Die Unterbilanz beträgt demnach Mk. 55.804 bei Mk. 1 Million Aktienkapital. Die Patente sind bewertet mit Mk. 11.000. In den Aufsichtsrat wurde Geheimrat Dr. Richard Pintsch neugewählt.

Amsterdam. Laut Nieuwe Rotterdamsche Courant wird in Varen eine Fabrik gebaut zur Herstellung künstlicher Kautschuk nach einem Verfahren von Professor van der Heyden. Das Patent wurde für Oesterreich, Belgien und Holland erworben. Direktor des Unternehmens wird ein Oesterreicher, D. R. Adler. Das Hauptmaterial ist Fluid mit Zusatz von 10 pCt. Kautschuk, Nebenprodukte wie Cuano usw. Das Produkt soll sich viel billiger stellen als Plantagen-Kautschuk.

Liquidation einer ungarischen Seidenfabrik Aktiengesellschaft. Die Direktion der ungarischen Chardonnet-Seiden- und Kunstseiden-Aktiengesellschaft hat für den 23. April nach Sitzung einer Generalversammlung einberufen, in der die Liquidation dieses Unternehmens beschlossen werden soll. Die Fabrik wurde im Jahre 1904 von Ferdinand Chardonnet und der Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet mit einem Kapital von 3.200.000 K. gegründet. Im Jahre 1911 wurde sie das Opfer einer Explosionskatastrophe, die der ganze Gebäude vernichtete. Die Fabrik wurde wieder aufgebaut, doch arbeitete sie seither mit Verlust. Im vorigen Jahre beschloß die Gesellschaft, das Unternehmen an die Südfranzösische Kunstseidenfabrik Aktiengesellschaft zu verkaufen, doch wurde dieser Beschluß durch die Minorität der Generalversammlung angefochten. Da die Bilanz zum 31. Dezember 1911 und Ausschüttung der Einlage von zwei Millionen mit einem Verlust von 2.121.435 K. aufweist, erübrigt der Direktion nichts anderes, als der Generalversammlung die Liquidation der Gesellschaft vorzuschlagen.

Zelluloidkämme. Einem französischen Konsularbericht zufolge dürfte Italien ein sehr gutes Absatzgebiet für Zelluloidkämme aller Arten. Durch die Mode begünstigt, findet der Artikel heute in allen Gesellschaftsklassen eine große und stetig wachsende Verwendung. Am meisten gelangt eine dickere Kämme als zum Parfümieren Modegeschäften und Bazaren geführt werden. In der Lombardei und zwar vorzugsweise in Mailand und Castiglione Olona bestehen noch einige Fabriken, die den in Rede stehenden Artikel erzeugen, aber ihre Produktion genügt nicht, um den steigenden Bedarf zu decken, so daß große Mengen Kämme zur Einfuhr gelangen. Am Importe ist in erster Linie Frankreich beteiligt. Das Geschäft wird durch Vertreter gemacht. Notwendig ist als Gewährung eines reichlichen Kredits. Die Sendungen müssen als Postpakete expediert werden. Einfache Zelluloidkämme unterliegen einem Zoll von 80 Cent. pro kg., mit Metall, farbigen Steinen oder Perlen verzierte Kämme einem solchen von 1,50 L. pro kg.

Plauener Kunstseidenfabrik, Aktiengesellschaft, in Plauen i. V. Die Generalversammlung genehmigte die Regularien. Die Gesellschaft schloß das abgelaufene Jahr mit 11.255 Mk. Verlust ab. Die begonnene Inbetriebsetzung der Anlage ist im Dezember erfolgt, nachdem sich im Oktober und November die Arbeiterinnen für die Zwirnerei und Haspelei einigermaßen eingewöhnt hatten. Die produzierte Ware, die auch in der Versammlung vorgelegt wurde, ist bei den Konsumenten gut aufgenommen worden. Mit dem eigentlichen Verkauf der Ware wurde erst Anfang des Jahres 1912 begonnen. Die Verwaltung hofft, daß es möglich sein wird, in der ersten Hälfte des laufenden Geschäftsjahres die Produktion auf das projektierte Quantum zu erhöhen.

Continental Linoleum Compagnie Aktiengesellschaft. Unter dieser Firma wurde in Berlin eine neue Aktiengesellschaft mit einem Anfangskapital von 1.020.000 Mk. begründet. Der Aufsichtsrat besteht aus den Herren Ernst Moebelzende Rechtsanwalt (Berlin), Fritz Stadl (München) und Adolf Rosenmann (Brandenburg a. d. H.). Für die Leitung des Unternehmens wurde Herr Paul Blandoch, der Begründer der Dahlendorfer Linoleumfabrik „Ankermarke", die in der Linoleumindustrie ein Fachmann seit vielen Jahren bekannt ist, gewonnen. Die Fabrik, die in unmittelbarer Nähe Berlins errichtet wird, erhält eine der modernsten Erfahrungen auf dem Gebiete der Linoleumindustrie entsprechende Einrichtung.

Die Firma B. Moskovitz & Sohn errichtet unter Mithilfe französischen Kapitals in Großwardein eine neue Bodenbelagwolle- und Zelluloidfabrik mit einem Kapital von zwei Millionen Kronen.

Digitized by Google

Erste österreichische Glanzstoff-Fabrik A.-G. Unter dem Vorsitze des Präsidenten Dr jur Hans Jordan fand durch die diesjährige ordentliche Generalversammlung der Ersten österreichischen Glanzstoff-Fabrik A G statt. Wie dem Geschäftsberichte zu entnehmen ist, war die Marktlage im abgelaufenen Geschäftsjahr dem Absatze der gesellschaftlichen Fabrikate nicht günstig, namentlich wird der Bedarf der Posamente branche, welcher bis dahin Verbrauch von Kunstseide in erster Linie maßgebend ist, infolge der ungünstigen Modenrichtung außerordentlich ausgeschaltet. Den durch ausländische Konkurrenz stark verminderte Angebot überstieg die Nachfrage erheblich und drückte die Preise herab. Die einheimische Kunstseidenindustrie litt unter der ausländischen Konkurrenz um so schwerer als ihre höheren Löhne, Steuern und Materialpreise keinerlei Ausgleich durch einen Zollschutz, besonders gegenüber den begünstigten Produzenten von Kunstseide in Belgien Frankreich und der Schweiz boten. Einen freundlichen Ausblick bietet der Umstand daß die Verwendung von Kunstseide, besonders in der Weberei, einen größeren Umfang einzunehmen beginnt. Die Bilanz weist nach Abzug einer Unkosten einen Reingewinn von 617 220 K. aus. Nach Entgegennahme des Berichtes der Revisionskommission wurde beschlossen die Inhalt des Rechnungsabschlusses zu genehmigen und dem Verwaltungsrate die Absolutorium zu erteilen. Firma von dem Gewinne 617 325 K. zunächst den Gewinnanteilen aus dem Jahre 1911 pro 42.147 K. nach Vornahme der statutarischen Rückstellungen und Dotierungen eine zehnprozentige Dividende an die Aktionäre zu verteilen 58000 K. einer Sonderdotierung zuzuführen und den Betrag von 11306 K. auf neue Rechnung vorzutragen. Die ausscheidenden Mitglieder des Verwaltungsrates, die Herren Dr jur Hans Jordan Johannes Dahan und Karl Wolfsun, wurden mit Stimmeneinhelligkeit wiedergewählt. Dergleichen die bisherigen Mitglieder der Revisionskommission.

Der deutsche Filmverbrauch. Die Kaiserliche Statistische Amt führt seit dem 1. Januar d. J. eine besondere Statistik über Ein- und Ausfuhr von ruhen und belichteten Filmen (vorher wurden die Filme zusammen mit andern Waren aus Zellhorn gebucht). Diese Ausweise geben jetzt wir wir in der Lichtbildbühne lesen für Januar und Februar vor. In diesen beiden Monaten wurden nach Deutschland an Filmen eingeführt aus Frankreich 19900 kg. aus Frankreich 9600 kg. aus Dänemark 1000 kg aus Oesterreich 1100 kg. aus Italien 1300 kg. aus der Schweiz 500 kg und anderen Ländern 700 kg. Nach Abzug der retournierten Filme verblieben im ganzen 33300 kg. das sind etwa 1329000 m im Werte von 1266000 Mk. Man vergleiche damit die Ausfuhr, die betrug in beiden Monaten 11600 kg im Werte von 657000 Mk.

Kongresse und Ausstellungen.

VIII. Internationales Kongreß für angewandte Chemie in Washington. In den Sektionen V d (Kautschuk und ähnliche plastische Stoffe) sind bis jetzt u. a. folgende Vorträge angemeldet: „Die identische Analyse von Gutta-percha" von Dr Rudolf Dittmar Graz. „Bibliography of the Cellulose Acetate" von Edward C. Worden, Milburn, N. J. „Acetylized Cellulose Phonograms" von Edward C. Worden und George H. Stevens, Milburn, N. J. „The Chemistry of Gayule and Guayule rubber" von Dr Harold von der Linde und Harry P. Mills, New-York City. „On the Treatment of Caoutchouc on Plantations with Particular Respect to Personal Observation" von Dr Eduard Monckwitz, Berlin. „Ueber Hartkautschukkompositionen für zahntechnische Zwecke" von Dr Rudolf Dittmar Graz. „Neue Beiträge zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks" von Dr F. Willy Hinrichsen, Berlin. „Technology of Rubber" von Dr F. Willy Hinrichsen Berlin. „Ueber die Vulkanisation des Kautschuks und deren Beziehungen zur Regeneration" von Dr Paul Alexander Charlottenburg. „On Phenol-Formaldehyde Condensation Products" von Dr L. H. Baekeland, Yonkers, N. Y. — In der Sektion V e (Anstriche, trocknende Oele und Firnisse) wurden u. a. folgende Vorträge angemeldet: Glenn H. Floyd, Philadelphia „Blown Linseed Oil" Dr E. C. Mc. Ilhiney, Newyork „The Analysis of Varnish" Dr Crampton, Washington „The use of denatured Alcohol in Varnishes" Leo P. Normal Philadelphia „The Regulation of the Heat factor in relation to the synthetic activities of oils and resins determining the service value of a varnish." Dr J. E. Temple New York City „Wood Turpentine and Pine Oil" O. Eisenschiml, Chicago „A Critical Review of the laws and specifications of Linseed Oil." Dr Albert Bommer Philadelphia „Petroleum Turpentine Substitutes." — Von der für Sektion V b (Stärke Zellulose etc.) angemeldeten Vorträgen erwähnen wir: H. S. Mork, Boston „Commercial Cellulose Chemistry" F. E. Gallagher Boston „The Hydrolysis of cellulose and Lignocellulose" Clayton Beadle und Henry P. Stevens „The Influence of Temperature on hydrates and Isomerism of alkali by regenerated cellulose" ibem „Physical Tests in connection with artificial silk."

Technische Notizen.

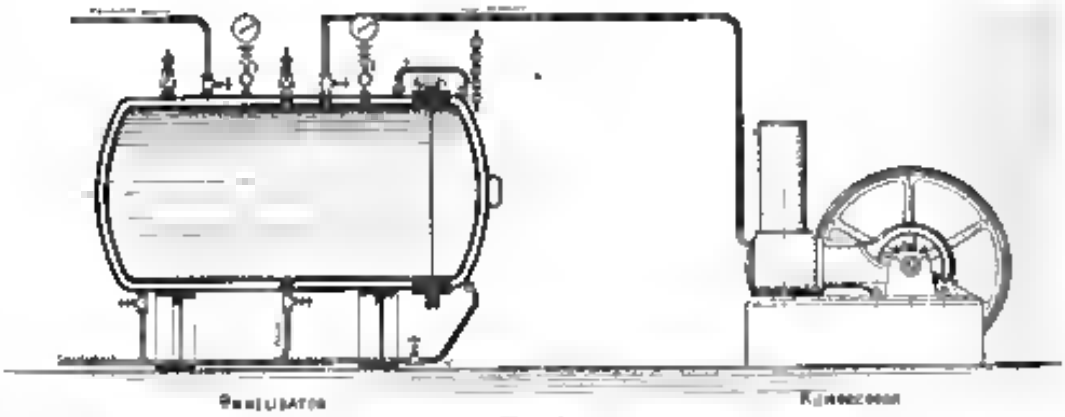
Bakelite. Zu der Mitteilung über Bakelite in Nr 7 dieser Zeitschrift, Seite 139, erhalten wir von der Bakelite Gesellschaft m. b. H. in Berlin W 35 folgende Berichtigung:

Es ist nicht unrichtig, wenn behauptet wird, Bakelite sei sehr stark hygroskopisch. Bakelite ist nicht ein glas oder hygroskopisch, sondern zeichnet sich vielmehr durch seine absolute Beständigkeit gegen Wasser aus. Es ist ferner vielfach wenig gesagt wird, daß Bakelite den Glanz der Politur mit den Zeit verliert und bei trockener Aufbewahrung unansehnlich. Bakelite besitzt im Gegenteil seine wunderbare Politur dauernd bei und auch beim jahrelangen Aufbewahren — sogar unter Wasser — kann von einem Zerfließen oder ähnlichen nicht die Rede sein.

Bakelite, seine Eigenschaften und Anwendung. Bakelite (Patent- und Warenzeichen in allen Kulturstaaten) ist von Dr Leo H. Baekeland in Yonkers bei New York erfundenes künstliches Harz, ein Kondensationsprodukt aus Karbolsäure und Formaldehyd. Seine interessantesten und zugleich für die Verarbeitung wertvollste Eigenschaft ist die, daß es in drei verschiedenen Modifikationen existiert, die als Bakelite A, B und C bezeichnet werden. Bakelite A ist das Kondensationsprodukt, es kommt in flüssiger und fester Form in den Handel und löst sich in Alkohol, Phenol, Glycerin, Aceton und verschiedenen anderen Solventien, nur nicht in Naphtha. Die feste Form der A Bakelite ist schmelzbar. Bei längerem Erhitzen geht ein Spaltprodukt von A in B über. Bakelite B, das Kondensationsprodukt, ist in der Kälte fest, in der Wärme gummiartig-plastisch, jedoch unschmelzbar. Den meisten Lösungsmitteln gegenüber verhält es sich indifferent, es ähnelt, wie Aceton, Phenol oder Terpenol quillt es oft ohne sich jedoch zu lösen. Bakelite B verwandelt sich bei längerem Erwärmen in Bakelite C, das Kondensationsprodukt, welches unschmelzbar und im allgemeinen auch in der Wärme nicht sehr plastisch, in allen Lösungsmitteln unlöslich und darin auch nicht mehr quellbar ist. — Die Überführung von Bakelite A oder B in Bakelite C durch Wärme erfolgt nicht unter Gasentwicklung, wodurch das Endprodukt blasig und für die meisten Zwecke unbrauchbar sein würde. Die Blasenbildung wird aber durch Erhöhung des äußeren Druckes während der Erwärmung verhütet, wenn man die Überführung des flüssigen, schmelzbaren Kondensationsanfangsprodukts (A) in den unlöslichen, unschmelzbaren Endzustand (C) in einem „Bakedentor" vornimmt, der ein starkwandiges Druckgefäß (Autoklav) ist und vor und während der Erwärmung durch Zuführung von komprimierter Luft oder Kohlensäure unter Druck gesetzt wird. Seine Beschreibung erfolgt am Schluß dieser Schrift.

Technisch wertvolle Eigenschaften des Bakelites. Das Bakelite C bildet eine farblose, durchsichtige, harte, durch den Fingernagel nicht ritzbare Masse vom spez. Gewicht 1.25. Bakelite leitet Wärme und Elektrizität nicht und stellt einen vorzüglichen Isolator für diese dar. Gegen mechanische Einflüsse wie Druck, Reibung, Stoß und gegen Wärme ist es außerordentlich widerstandsfähig. Es kann ohne Zersetzung bis zu 300° C erhitzt werden, darüber hinaus tritt Verkohlung jedoch ohne Verbrennung ein. Gegen den Einfluß von Feuchtigkeit, verdünnten Säuren und Alkalien ist es unempfindlich. Nur von heißer konz. Schwefelsäure und Salpetersäure wird es zersetzt.

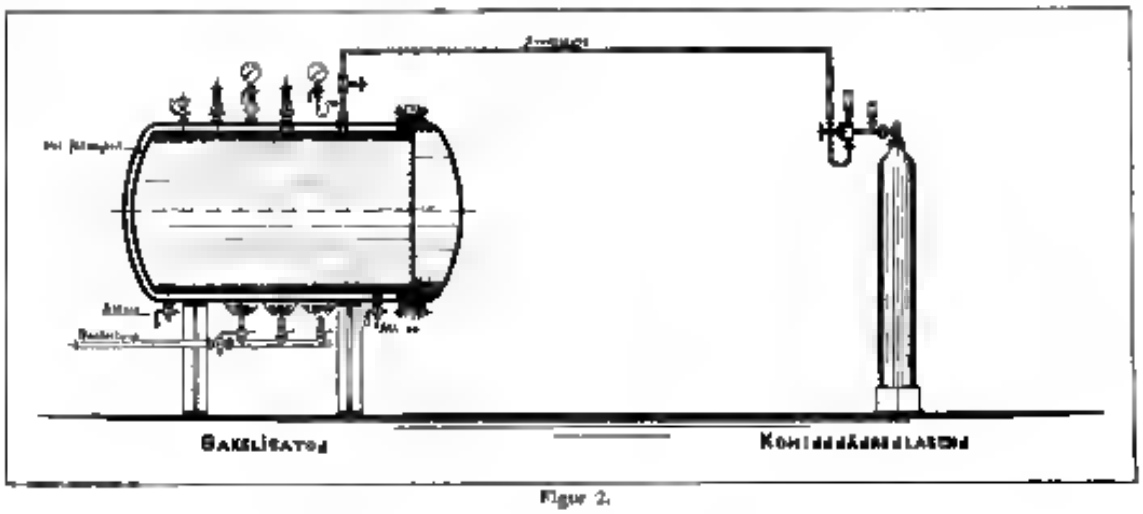
Kunstgewerbliche wertvolle Eigenschaften der Bakelites. Bakelite C als solches wird durchsichtig, wasserhell von wunderbarer Lichtbrechung, undurchsichtig und gewölbt in den verschiedensten Farben und Effekten in den Handel gebracht. Es läßt sich vor der Drehbank gut bearbeiten und wird wie Bernstein, Horn, Steinnuß oft verwendet, denen es in manchen Beziehung überlegen ist. Es eignet sich vorzüglich zur Herstellung von Pfeifenmundstücken, Zigarrenspitzen, Schirm- und Stockgriffen, Knöpfen, Perlen und anderen Gebrauchs- und Schmuckgegenständen. Dem Zelluloid steht Bakelite hinsichtlich der Biegsamkeit etwas nach, genügt aber auch hierin den technischen Anforderungen vollkommen, es ist aber dauerhafter und insbesondere nicht feuergefährlich wie Zelluloid. Dem Galalith ist es hauptsächlich wegen seiner absoluten Wasserbeständigkeit überlegen, und weil es durchsichtige Effekte gibt die sich mit anderen nicht erzielen lassen. Infolge seiner Elastizität, die derjenigen des Elfenbeins nahesteht, kann es zur Herstellung von Billardbällen benutzt werden, kurz die Verwendungsmöglichkeit des Bakelites in reinem Zustand ist sehr vielseitig. — Knöpfe und Hornschuhknöpfe. Schon mehr auf dem Gebiete der „Gebrauchsartikel" liegt die Verwendung des Bakelites in der Knopfindustrie, wo es speziell als Horn- und Steinnußersatz mehr Beifall hat, zumal der Größe der Knöpfe keine Grenze gesetzt ist wie bei vorgenannten Produkten. Man kann also ohne Schwierigkeit große Knöpfe bis zu 60" verhältnismäßig ohne Mühe herstellen, wie kleine Knöpfe von 28'. In dieser Branche paßt sich das Material jeder Anforderung an. Es eignet sich sowohl zur Herstellung von Mode- und Knopfkleinknöpfen, als auch zur Fabrikation von Stapelartikel etc. Wie konkurrenzfähig Bakelite auf diesem Gebiete ist, geht daraus hervor, daß seit einiger Zeit noch Knöpfe in vielen Größen und Farben hergestellt und in die Handel gebracht werden. — Flüssiges Bakelite, Bakelite-Pinsel und -Lack als Aetzlitte und Imprägnierungsmittel. Trägt man das flüssige Bakelite A auf Holz auf, so erhält man nach dem Bakelisieren einen glänzenden Ueberzug von Bakelite, der jeden Lack weit überragt



Figur 1

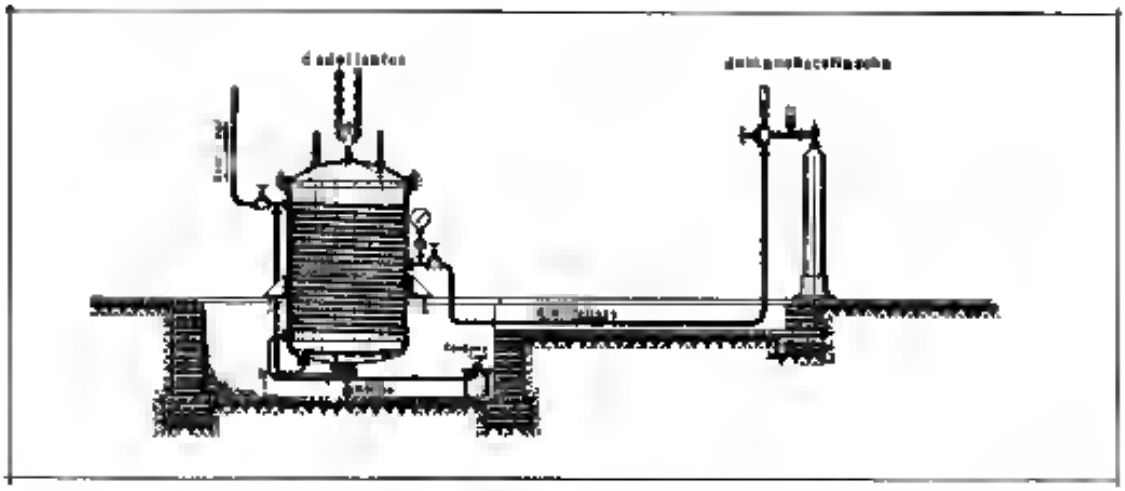
ist. Verdünnte Säuren, Laugen, kochendes Wasser etc. vermögen selbst nach mehrstündigen Einwirkungen den so behandelten Holz seinen Glanz wohl zu nehmen. An Stelle von flüssigem Bakelite verwendet man zuweilen auch Bakelite-Lacke, d. h. eine alkoholische Lösung eines besonders präparierten Bakelites A. Ausser die zu Bakelite zu verredenden Gegenstände nur oberflächlich zu streichen, kann man diese auch mit Bakelite imprägnieren und ihnen dadurch neben einem gefälligen Aussehen erhöhte Festigkeit verleihen. Man verfährt dabei so, daß man das Bakelite A, das für diesen Zweck extra Behandlung dargestellt wird und dann ein durchdringendes Eindringungsvermögen besitzt, das gut getrocknete Holz hineinlegt, bis die Fasern eine möglichst große Menge des Bakelites aufgenommen haben. Vorteilhaft unterstützt man die Imprägnierung durch Anwendung von Vakuum und Druck. Nach erfolgtem Bakelisieren ist aus dem imprägnierten Holz ein absolut dichtes und sehr hartes Material geworden, dessen Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und chemische Einflüsse und gegen Fäulnis unerwartet sind. Die aus billigem weichem Holz auf diese Weise erzeugten Produkte übertreffen in mancher Beziehung die teuren, harten Hölzer wie Mahagoni, Ebenholz, Palisander etc. in ihren Eigenschaften um ein bedeutendes. Nicht nur Holz, auch billige Pappe, Papiergarne, Asbest und dergl. lassen sich auf dieselbe Weise in harte, widerstandsfähige Material überführen, das entweder vor der Bearbeitung gebeizt oder nach derselben durch Schneiden, Drehen, Fräsen etc. die gewünschte Form erhalten kann. — In der elektrotechnischen Industrie besonders ist Bakelite berufen, eine hervorragende Rolle zu spielen, vermöge seiner vorzüglichen elektrischen Eigenschaften. Doch zieht man über den billigen Preise wegen in der Regel geformte Bakelite-Gegenstände aus Bakelite in Mischungen mit Asbest, Glimmer etc., aus denen weiter unten noch die Rede sein wird, solchen aus Reh-Bakelite vor. Armaturen und Spulen für Dynamos, die man jetzt mit mehrmaligem Isolierlacke umgibt, dürfen durch einfaches Imprägnieren mit Bakelite A und die übliche Weiterbearbeitung im Bakelisator mit einem feuchten, wasserschmelzbaren, gut isolierenden Ueberzug versehen werden. Ein solcher macht die bei Dynamos und Motoren durch Schmutzen der Isolierlacke zuweilen entstehenden Mißstände unmöglich, außerdem wird voraussichtlich eine höhere Belastung der genannten Maschinen dadurch zu ermöglichen sein. Auch zum Imprägnieren von Papier und zum Verkitten von Glimmer, Lapis etc. dient Bakelite vermöge seiner hohen Isolation und Biegsamkeit Anwendung. Indem es besitzt nur dem daher verwendeten Schellack den großen Vorzug der Unschmelzbarkeit. — In der Metall-Industrie dient Bakelite-Firnis oder Bakelite-Lack nicht nur als isolierender Ueberzug, sondern überhaupt als Schutzmittel gegen Rost, gegen Säuren, Laugen und andere chemische Einflüsse. — Bakelite-Lack. Mit hervorragenden Erfolgen läßt sich Bakelite als Lack für die verschiedenen Metallarten benützen. Die Anwendung ist hier eine außerordentlich mannigfaltige. Einige der Branchen, für welche dieser Lack von speziellem Interesse ist, sind Fabriken von Kronleuchtern und Beleuchtungsartikeln aller Art, Fabriken von Lampenschirmen und Lampenteile, welche der Hitze stark ausgesetzt sind und welche daher ein haltbarer Lack noch nicht gefunden war. Für Lampenständer und Zubehörteile, um dieselben gegen den Einfluß von Oel, Petroleum, Spiritus etc. zu schützen, ferner für Baubeschläge, wie Türschilder, Türdrücker etc. ist Bakelite-Lack besonders geeignet. Sind solche aus Bronze oder Messing hergestellte Gegenstände nicht lackiert, so werden sie durch die Feuchtigkeit der Hände nach ganz kurzer Zeit schwarz und unansehnlich. Sind dieselben dagegen mit Bakelite-Lack lackiert, so tritt eine Verfärbung nicht ein und die klare, glänzende Farbe und Politur bleibt bestehen.

Maschinenfabrikation, Maschinenbau, Elektrotechnik, Innen- und Außendekorationen für Läden und Schaufenster etc. Hierbei ist hervorzuheben, daß sich der Bakelite-Lack gut gegen Witterungseinflüsse bewährt und daher für Außendekorationen, wie Lackierungen von Firmenschildern und Reklameschildern mit großem Vorteil Anwendung findet, auch Marmor- und Kunststein erhalten durch den Lack einen vorteilhaften Schutz. Für die Verwendung von Bakelite ist — wie bei allen plastischen Substanzen, z. B. Gummi, Zelluloid, Harz — die Einfachheit der Herstellung ein maßgebender Faktor. Da Bakelite C absolut keine plastischen Eigenschaften besitzt — es läßt sich weder in der Kälte noch in der Wärme durch Pressen formen, oder unter Druck zusammenschweißen — so muß die Formgebungsarbeit in einem früheren Stadium des Prozesses erfolgen. Relativ leicht und mühelos kann man verflüssigtes Bakelite A durch Eingießen in Metallen und Schützen im Bakelisator formen und härten. Indessen ist diese Verfahren für die meisten Zwecke zu langsam und erfordert zu viele Formen, so daß sich entweder die



Figur 2.

Digitized by Google



Figur 3.

Kosten zu hoch stellen oder die Ausführung zu lange hinziehen würde. Auch kann man auf genannten Wege dem Bakelite nur eine beschränkte Menge von Füllstoff einverleiben. Deshalb ist das Formgebungsprinzip zu vereinfachen worden, daß die Formen nur sehr kurze Zeit benutzt zu werden brauchen. Man kann folgendermaßen verfahren: Feines Bakelite A, das bei gewöhnlicher Temperatur spröde wie Kolophonium, jedoch noch schmelzbar ist, wird gepulvert und mit allen möglichen Füllmitteln, wie Sägespänen, Holzgarnzeug, Papiermasse, Asbest, Glimmer, feinem Sand, Schiefermehl, Graphit etc. etc. je nach deren Beschaffenheit von 60—80% Inhalt vermischt. Dann wird das Gemisch in einer eisernen Form unter einem durch Gas, heißes Oel oder Dampf auf etwa 140—170° heizbaren, am besten hydraulischen Presse komprimiert. Hierbei schmilzt das Bakelite A und verkittet unter gemischter Ausfüllung der Form den Füllstoff miteinander, indem es sich gleichzeitig durch die Wirkung der Hitze in Bakelite B verwandelt. Es ist in diesem Zustande nicht mehr schmelzbar und kann daher bald aus der Form entfernt werden, worauf diese zu weiterem Gebrauch frei ist. Hat man eine größere Anzahl Preßstücke angefertigt, so werden sie ohne Form in dem oben erwähnten Bakelitator durch Wärme und Druck in den C-Zustand übergeführt und erreichen dadurch den höchsten Grad von Härte, Hitzebeständigkeit und Festigkeit. Nach diesem, im hohen Grade wertvollen und wichtigen Verfahren stellt man insbesondere alle möglichen, selbst die komplizierteren, mit Löchern, Stegen, Gewinden etc. versehenen Bedarfsartikel für die Elektrotechnik her, z. B. Isolierplatten, Schalttafeln, Schalter, Lampengriffe, und andere Isoliergriffe, Buchsenhalter, Spulenträger, Verteilerscheiben, Kappen etc. etc. Von den Gebrauchsgegenständen aus anderen Gebieten seien erwähnt: Bügeleisengriffe, Tiegelgriffe, Kannenhenkel, Messergriffe, Bürsten- und Handspiegelgriffe, Teller, Bierglasunterätze etc. Damit ist aber das Verwendungsgebiet des Bakelites noch nicht erschöpft; seine wertvollen Eigenschaften lassen es vielmehr dazu berufen erscheinen, noch auf vielen anderen Gebieten eine große Rolle zu spielen. Wir wollen nur noch seiner Verwendung in der Grammophonplatten-Industrie Erwähnung tun und dazu andeuten, daß es als Bindemittel einerseits für Schallmaterialien, andererseits für Graphit etc. zur Herstellung von Dichtungsplatten, Dichtungsringen, Ventilkegeln und Antifriktions-Lagern und schließlich als Verkittungsmittel für Borsten in Pinseln und Bürsten dienen kann.

Bakelitator. Der Bakelitator ist ein zylinderförmiges Gefäß, welches entweder einen durch Dampf resp. durch über- oder unter heizbaren Mantel oder eine innen angebrachte, den Wandungen möglichst angepaßte Heizschlange besitzt oder — bei kleinen Dimensionen in einem Ölbade erhitzt werden kann. Der Bakelitator wird vor und während des Erhitzens mittels eines Kompressors bezw. durch komprimierte Kohlensäure unter Ueberdruck gesetzt. Die Behandlung des Bakelites im Bakelitator bezweckt die durch chemische Reaktion verursachte Gasentwicklung und das durch sie bedingte Blasigwerden der Gegenstände zu unterdrücken. Es muß daher der anzuwendende Luft- oder Kohlensäuredruck im inneren Gefäß genügend groß sein, um die beim Erhitzen des Bakelites eintretende Wasserdampf- oder Gasspannung bei der angewandten Temperatur zu überwinden. Den Ueberdruck benutzt man der Sicherheit halber auf etwa 2 Atm. gegenüber der Spannung des Wasserdampfes bei einer jeweiligen Temperatur. Erwärmt man z. B. auf 145° C., entsprechend einer Wasserdampfspannung von 3 Atm. Gasdruck, so würde auf das Bakelitgut ein Luft- oder Kohlensäuredruck von 3 + 2 = 5 Atm. Ueberdruck zu geben sein. Die in anderen Fällen nötigen Drucke kann man aus den beiden letzten Spalten des folgenden Tabelle entnehmen.

Atmosphärischer Ueberdruck	Druck in kg pro qcm	Druckspannung pro Quadratzoll	Grad Celsius	Anzuwendender Druck im Bakelitator
0	1	14,7	100	2
1	2	29,4	120	3
2	3	44,1	135	4
3	4	58,8	145	5
4	5	73,5	152	6
5	6	88,2	159	7
6	7	102,9	165	8
7	8	117,6	170	9
8	9	132,3	174	10
9	10	147,0	180	11
10	11	161,7	181	12

Man bakelisiert am besten 2 Stunden bei ca. 175°. Liegen ja doch Materialien vor, die wie Holz etc. solche Temperaturen nicht vertragen, so geht man auf 110° oder noch weiter herunter. Figur 1 stellt einen Bakelitator doppelwandigen Bakelitator dar, bei dem der Luftdruck mittels eines Kompressors dargestellt wird. Figur 2 zeigt denselben doppelwandigen Bakelitator, bei dem der Luftdruck mittels Kohlensäure erzeugt wird. Figur 3 stellt einen stehenden Bakelitator dar, bei dem die Erhitzung durch eine im Inneren angebrachte Heizschlange geschieht.

Resinit, seine Eigenschaften und Verwendung. Resinit wurde von Dr. H. Luthmann erfunden und bei ähnlich wie Bakelite ein Kondensationsprodukt von Phenolen mit Formaldehyd. Es unterscheidet sich von diesem weniger durch die Art seiner chemischen Zusammensetzung als durch die physikalische Beschaffenheit des zum unlöslichen und unschmelzbaren Endprodukt führenden Zwischenstadiums und durch die Methoden, nach welchen seine Überführung in das Endprodukt vorgenommen wird. Resinit in seinen verschiedenen Modifikationen bedarf im allgemeinen für die Erhärtung eines Bakelitators nicht, wenn auch für gewisse Sonderzwecke seine Verwendung sehr zu empfehlen ist. Resinit läßt sich vielmehr bei einer zwischen 80 und 90° C. liegenden Temperatur in wenigen Stunden zur vollständigen Erhärtung bringen. Für manche Zwecke hat sich auch ein beschleunigtes Erhärtungsverfahren mit Hilfe von Säure bewährt, auf das weiter unten näher eingegangen wird. Je nach dem Verwendungszweck wird Resinit in eine große Reihe von Modifikationen geliefert, welche zur Verwechslungen mit den verschiedenen Spielarten von Bakelite zu vermeiden, mit römischen Zahlen bezeichnet sind. Hierbei werden die flüssigen dazu plastischen Stufen, welche sämtlich der „A" Form des Bakelites entsprechen, durch den Zusatz „-Masse" bezeichnet, während die fertigen Produkte, welche den „C"-Stufe des Bakelits gleichen, die einfache Benennung Resinit II, III usw. führen. — Resinitmasse I (Resinit A) ist einige Ihres Wassergehaltes und dünnflüssig und dringt daher wie Öl in Pappe, Holz und dergleichen ein, die sie nach der durch mehrstündiges Erhitzen erfolgten Überführung in die Endstufe dichtet und gegen Feuchtigkeit, Fäulnis, Pilzverschimmelung und mechanische Angriffe sehr widerstandsfähig macht. — Resinitmasse II (früher B) ist eine viskose gelbe bis rote dicke Flüssigkeit, die bei etwa stetigem Erhitzen im Trockenschrank auf 85° C. oder bei 1—2stündigem Erhitzen im Bakelitator auf 110—120° C. zu einer purpurroten, durchsichtigen Masse erstarrt. Sie eignet sich u. a. für dunkle Emaillen und kleinere Schmuckgegenstände wie Hutnadeln, Perlen und dergleichen. Auch zum Kitten und zum Härten von Nähtermenspitzen und dergleichen hat sie sich gut bewährt. — Eine höhere Modifikation ist die Resinitmasse I Eg., aus welcher besonders im Bakelitator hellbraune durchscheinende und klare Stangen und Platten gewonnen werden können. Diese Stangen können natürlich auch farbig bezogen

Digitized by Google

werden. Rohstoffmasse II Eg eignet sich auch als Kunstleder, erfordert jedoch eine etwas längere Behandlung im Trockenofen als die weiter unten zu besprechende Resinit Emaillemasse. — Kunstmasse II spezial dient ausschließlich zur Selbsterstellung der Resinitmassen III und IV. Sie ist nicht eine gelbe, sirupöse Flüssigkeit, aus welcher sich nicht Kristalle ausscheiden. Diese müssen vor der Verwendung der Masse durch Umschmelzen gut darin verteilt werden. — Kunstmasse III (Lieber C) wird dadurch gewonnen, daß man zu zwei Teilen Resinitmasse II spez. ein einen Teil Kartoffelmehl gründlich zumischt. Sie läßt sich vielseitig färben, besonders bewährt haben sich folgende Farbstoffe der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.: Grün Diamantgrün oder Wollgrün SOO, Violett Palatinfuchsin A, Diamantfuchsin, Orange Chrysoidin EL, Orange I, Rot Ponceau RR, Safranin, Braun Vesuvin RLR, Blau Methylenblau B extra, Victoriablau, Schwarz Laugenschwarz extra oder Kleinöl. Die Erhärtung wird am besten mit Hilfe von Säure vorgenommen und geschieht in folgender Weise: Man legt zunächst den Farbstoff in einem Wasser, Alkohol oder Glycerin gelöst bei, dühlt gut ab und macht dann schnell und gründlich auf je 100 Teile der Masse 10 Teile einer 20%igen Salzsäure (spez. Gew. 1.0 13° Bé) bei. Hierauf gießt man die Masse in die ebenfalls kalten Formen und erwärmt 10—15 Minuten bei 60—80° C. Die Masse ist dann vollständig erstarrt und läßt sich leicht aus der Form entfernen. Nach der Fertigstellung müssen die Gegenstände noch einige Zeit in verdünnter Ammoniaklösung gebracht werden, um die Säure zu neutralisieren. Als Formen eignen sich sowohl Glas- und Porzellan- als auch poröse Metallformen, die aber zum Schutze gegen die Säure vor der jedesmaligen Verwendung mit einem dünnen Ueberzug von Zaponlack versehen werden müssen. Sämtliche Resinitmassen nehmen den Glanz der Lackfarben an, so daß sich in den meisten Fällen ein Nachpolieren erübrigt. Resinitmasse III ist besonders geeignet zur schnellen Herstellung von Druckknöpfen, in Stick- und Rasiermesser sowie in Vogelsen oder Art, da sie jede Feinheit der Matrizen in unbeschädigter Weise wiedergibt. Auch mehrfarbige Wandverkleidungen und Intarsien lassen sich damit herstellen. — Resinitmasse IV (Bauer D) ist eine Mischung von etwa 30% Resinitmasse II spezial mit 70% Kaolin, Chinaclay oder dergl. Sie dient zur Herstellung kalt gefertigter elektrischer Gegenstände zum Modellieren, zum Ausfüllen von Gußfehlern in Metallen usw. Sie läßt sich ebenfalls in verschiedenen Farben herstellen. Die einzelnen angeführten Resinitmassen sind von Natur mehr oder weniger grau gefärbt oder rot gefärbt, so daß sich gelblich, hellrote, weiße oder sehr dunkelfarbige Gegenstände damit herstellen. Dies kann aber leicht mit den im folgenden aufgeführten Modifikationen erreicht werden, die dann zum Hauptzweck bestimmt sind. — Kunstmasse W ist wieder eine dunkelgelbliche sirupöse Masse, deren Verarbeitung vorteilhafter Weise im Reduktor vorgenommen wird. Es wird als Kunstmasse W in Form weißer bezw. beliebig gefärbter undurchsichtiger Stäbe geliefert und besitzt in diesem Zustande eine bemerkenswerte Elastizität. Das fertige Material läßt sich in jeder Weise durch Sägen, Drehen, Bohren, Schleifen, Polieren usw. verarbeiten. Durch Mischung verschiedenfarbiger Massen können Marmor, Malachit, Lapislazuli usw. ähnliche Blöcke, Stangen, Platten, Griffe und dergleichen erhalten werden. Eine besondere Spielart der Resinitmasse W ist die Kunstmasse Emaillemasse W, welche von schon ihr Name sagt, als Ersatz für Emaillack und für Schmelzemail dienen soll. Sie hat vor diesem eine große Reihe von Vorzügen gegenüber dem Emaillack, die hervorragende Transparenz und die absolute Wasserbeständigkeit, da sie besonders zur Anfertigung von Schildern etc. Art geeignet macht und gegenüber der Schmelzemasse den Vorzug hat, daß sie schon bei niedriger Temperatur in dunner Zeit zur Erhärtung gebracht werden kann und daß wegen ihrer hohen Elastizität und Temperaturempfindlichkeit ein Verlust durch Springen nicht zu befürchten ist. Die Verarbeitung geschieht durch einfachen Auftragen auf die zu emaillierenden, am besten schwachwarmen Gegenstände und darauffolgender 1—2stündiges Erwärmen auf 80—90° C in einem staubfreien Trockenofen. Die Polierung ist in den meisten Fällen überflüssig, da die Oberfläche von Natur einen vorzüglichen Hochglanz zeigt. Die niedrige Erhärtungstemperatur hat sich besonders günstig erwiesen bei der Herstellung schmuckvoller gekleideter Druckknöpfen, bei denen sonst bei Verwendung von Schmelzemasse der Gefahr, bei Verzug bestehen leicht zerstört wird. Für dünne, farblose oder gefärbte Ueberzüge, überhaupt für Imprägnierungen und dergleichen ist die Verwendung von Kunstmasse zu empfehlen, welcher durch etwa einstündiges Kochen mit 80—90° C. eine saure-, opalo-, alkalo- und alkoholfeste glasartige gleichmäßige Schicht ergibt, deren Vorteile gegenüber anderen Lacken durch die geschilderten Eigenschaften somit auf der Hand liegen. Spezialkenntnisse stehen hinter für medizinische besonders zahnärztliche Zwecke zur Verfügung, deren Aufführung hier aber zu weit führen würde. Wenn auch die genannten Formen von Resinit in Verbindung mit den verschiedenen Modifikationen von Resinit geeignet sind, einen jetzt in vielen großen Ruhe von Industrien ohne weiteres verwendet zu werden, so ist heute dem noch die Möglichkeit gegeben, für irgend welche besonderen Zwecke noch weitere Spezialmassen und Mischungen herzustellen, so daß diesem neuen chemischen Stoffe in allen Gewerben und Industrien ein weites Feld der Verwendung in Aussicht steht.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

10a. P. 35 901	Verfahren zur Darstellung von 2,3 Dimethylindolen (I 3). Zus. zu Pat. 235 511). — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 30. VII. 11.
29b. V. 14 176.	Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden, Fäden usw. aus Viskose. — Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Reisterbach a. M. — 26. VI. 11.
38a. C. 19 802.	Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder dgl. — A. Th. Collier und W. R. Cameron, Summers Town, London. — 18. IX. 10. (12. X. 09).
39a. W. 34 328.	Verfahren zum Vulkanisieren benetzter Stellen von Gummigegenständen. — Otto Walter in Hannover. — 24. XI. 10.
39b. E. 12 184.	Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — 7. III. 11.
39b. F. 32 976.	Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 31. VIII. 11.
12. W. 28 203.	Verfahren zur Herstellung von Wedelidon (Chlorkörper). — Adolf Weigel in Berlin. — 2. X. 11.
12m. R. 34 035.	Verfahren zur Herstellung von Kampfer aus Borneol oder Isoborneol. — Dr. C. Radar & Co. in Hamburg-Wandsbeck. — 4. XII. 11.
22h. F. 32 833.	Verfahren zur Darstellung alkoholischer Lösungen von Acetylsalicylsäure. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 2. VIII. 11.
35h. F. 31 830.	Verfahren zum Konservieren von Holz mittels Phenolatlösungen unter Abscheidung des Phenols durch Kohlensäure. — Paul Fürstenau in Charlottenburg. — 16. V. 11.
39b. F. 23 038.	Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. (Zus. zu P. 23 933.) — Wilhelm Pilmatz in Stuttgart. — 6. IX. 09.
41. J. 14 037.	Verfahren zum Ausschneiden von Zelluloid-Schablonen. — „Isolin-Film" Ing. Salamonsen und Pontiroli in Turin. — 15. X. 11.
75c. S. 32 091.	Herstellung von haltbarem Lederleder. — W. R. Smith und J. D. Lardie in Buffalo. — 10. VIII. 11.
22g. R. 34 474.	Verfahren zur Herstellung von Azetylzellulose und Impregnierung damit. — Dr. Carl Roth, Frankfurt a. M. — 8. I. 12.
22b. B. 64 397.	Verfahren zur Darstellung von Lacken aus Zelluloseestern. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 6. IX. 11.
39b. C. 19 659.	Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Produkte. — Chemische Fabrik Fürstenheim Dr. H. Nordlinger, Fürstenheim a. M. — 6. 8. 10.
39b. F. 32 688.	Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz zu verwendbaren Produktes. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld. — 2. 8. 11.
39b. F. 22 846.	Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 1. VIII. 11.
39b. L. 30 386.	Verfahren zur Herstellung fast geruchloser zellulosehaltiger Massen. — Celluloid Company, New York. — 6. VI. 10.
39b. M. 45 769.	Verfahren zur Wiedergewinnung von Gummi aus Gummiabfall. — The Moore Architectural and Engineering Co., Akron (V. St. A.). — 24. IX. 11.

Erteilungen.

8a. 217 237.	Einrichtung zum Durchtränken, Wasserdichtmachen und Ueberziehen, insbes. von Geweben mit Überhäuchen Mittel. — Bruno Lemmer in Berlin. — 9. 1. 12.
12o. 247 144. 247 145 und 247 271.	Verfahren zur Darstellung von Isopren und Erythren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 21. I. 11 und 2. II. 11.
22g. 217 372.	Herstellung einer fungicidalen Anstrichfarbe. — Tuzzeno in Venedig und Caffagular in Preslea. — 12. XII. 10.
22h. 247 373.	Verfahren zur Erzeugung von nicht zerreißenden Mischungen, welche sich zur Herstellung schützender und isolierender Ueberzüge und Imprägnierungen eignen. — Kaeper Wendlar in Zürich. 28. VI. 11.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Rudolf Arendt in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Oldenbourg & Gellmann, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Franklin J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Bernd (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Freiburg), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brauneck (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Dürnar (Graz), Dozent Dr. Kurt Dieterich (Hirschberg i. Schles.), Dr. Anton Eichengrün (Berlin), Dr. H. Franke (Berlin), Direktor Reg.-Baumeister M. Gerstenmayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. Hirschsohn (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Janigen (Pirkovat, Prussia), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Perth Amboy, N. J.), Professor Dr. A. Lottermoser (Dresden), Dr. Graf H. Luxburg (Stuttgart), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süssen (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.)

und anderen Sachverständigen herausgegeben von Dr. Richard Escales (Meseritz)

1. Juni 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich 2 mal. Preis für das Halbjahr M. 15.— bei Bezug durch Buchhandel u. Postanstalten, M. 16.— bei Bezug unmittelbar von der Verlagsanstalt. Anzeigenpreis: 40 Pfg. für die 1-spaltige Petitzeile. Beilagen: Preis für 1000 Stück M. 5.— Redaktionsschluß für Erscheinung Mitte des Monats. Verlag: Oldenbourg, München, Wittelsbacherplatz 2. Für den Buchhandel: Leipzig, Königstraße 2. Verantwortlicher Redakteur: Dr. Hans Heyer, Steglitz, Schildhornstraße 28. | 2. Jahrgang Nr. 11

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Neue Zelluloselösungen und ihre Anwendungen.

Von Franklin J. G. Ostermann

Seit dem Erscheinen des Aufsatzes „Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Zellulosexanthogenat (Viskose)" (Kunststoffe 1912 Februar und März) sind einige Neuerungen, sowohl in der Zubereitung eines für Viskosedarstellung geeigneten Holzstoffes als in der Gewinnung von Alkalizellulose und Zellulosexanthat bekannt geworden.

Zubereitung von Holzstoff. In manchen Gegenden werden größere Mengen Sägespäne als Abfallprodukt erzeugt; man kann dieses Material mit Vorteil auf Kunstfäden verarbeiten, wenn man zunächst Lösungen von Zellulosexanthogenat herstellt. Die Sägespäne werden zuerst mechanisch in Holzmehl zerkleinert, dann durch Natriumbisulfit und das übliche Kochverfahren gereinigt. Nach dem patentierten Verfahren des Genies Givendan behandelt man die Sägespäne mit einer gelierbaren Flüssigkeit (z. B. Wasser) läßt die Masse in einem ziemlich harten Block zusammenkleben und behandelt letzteren mit Schleifsteinen ähnlich wie man Holzzellstoff herstellt. Statt mit Wasser kann man auch mit Salzlösungen (Soda, Natriumsulfit usw.) befeuchten, um den Gefrierpunkt zu erniedrigen oder um den Schleifstein zu glätten. Außer Sägemehl kann man nach diesem Verfahren alle zellulosehaltigen Stoffe, wie türkischen Fleche, Stroh, Lumpen, Baumwolle, Kapok etc. und die verschiedenen in der Natur vorkommenden zellulosehaltigen Abfälle entlasern oder pulverisieren; die zerkleinerten Abfälle werden dann mit Bisulfit behandelt, um reinen Zellstoff herzustellen.

Die Einrichtung der Maschine besteht aus einem an beiden Enden offenen Behälter, der von einem Zirkulationsmantel umgeben ist, ähnlich den Dampfmänteln der Motorzylinder, die zur Zirkulation einer abkühlenden Flüssigkeit bestimmt sind. Das eine Ende des Behälters ist einem Entlasser gegenübergestellt. Am anderen übrigbleibenden offenen Ende drückt ein geeigneter Hebel den gelierenden Inhalt in dem Behälter gegen den Entlasser. Der abgebildete Schaum (Fig. 1) zeigt einen Längsschnitt der ganzen Einrichtung.

Fig. 1a ist ein Schnitt durch die Linie A B der Fig. 1. a rechtwinkeliger Behälter, der den zu entlasernden Stoff enthält. Dieser Kasten ist umgeben von einem Mantel a'. Die beiden Enden des Kastens (a) sind offen. Das eine Ende steht dem rotierenden Stein (b) oder Entlaserer gegenüber, das andere enthält einen Kolben (c), der von einer Schraube d vermittelst eines Flügels e in Bewegung gesetzt wird. Rohr f ist mit einem Behälter mit Kohlensäure verbunden und leitet letztere in den Mantel a', von wo sie durch Rohr f' wieder abfließt. Die Umhüllung a' ist durch Querwände h in durch das Rohr i paarweise verbundene Abteilungen getrennt. Zwischen diesen so verbundenen Abteilungen befinden sich solche, die dazu bestimmt sind, momentan eine der ersten entgegengesetzte Wirkung hervorzubringen; diese Abteilungen sind unter sich durch ein Rohr i verbunden, das ihnen Luft oder eine warme Flüssigkeit zuführen soll, um die gefrorene Masse flüssig zu machen.

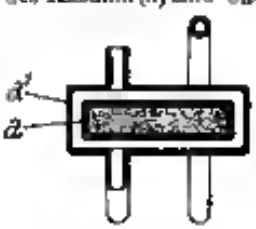


Fig. 1a

Der zu behandelnde faserige Stoff oder das Sägemehl kann auch näher in Formen, die dem Behälter a gleich sind, zum Gefrieren gebracht werden, so daß dieser jedesmal wenn ein Block vollkommen entlasert ist, einen neuen Block die gefrorene Masse aufnehmen kann. Die so behandelten Zellulosestoffe nähern sich nach dem Sieben und Abtropfen den Wessers als weiße Masse dar. Sie bildet einen mechanisch erzeugten Stoff, der für die Papierfabrikation sehr geeignet ist. Um chemischen Zellstoff oder einen mit Soda oder Natriumbisulfit hergestellte Zellulose zu bekommen, läßt man die Anlieferung der gewöhnlichen Auflösungen unter Druck mit Natronlauge oder Natriumbisulfit folgen. Man bleicht dann mit unterchlorigsaurem Natron oder Kalk, säuert an, entfernt das Chlor und wäscht endlich mit Wasser aus. Die so bereitete Zellulose wird gepreßt und bei gelinder Wärme getrocknet; sie kann dann zur Herstellung von Alkalizellulose, Viskose und künstlichen Fasern dienen.

Digitized by Google

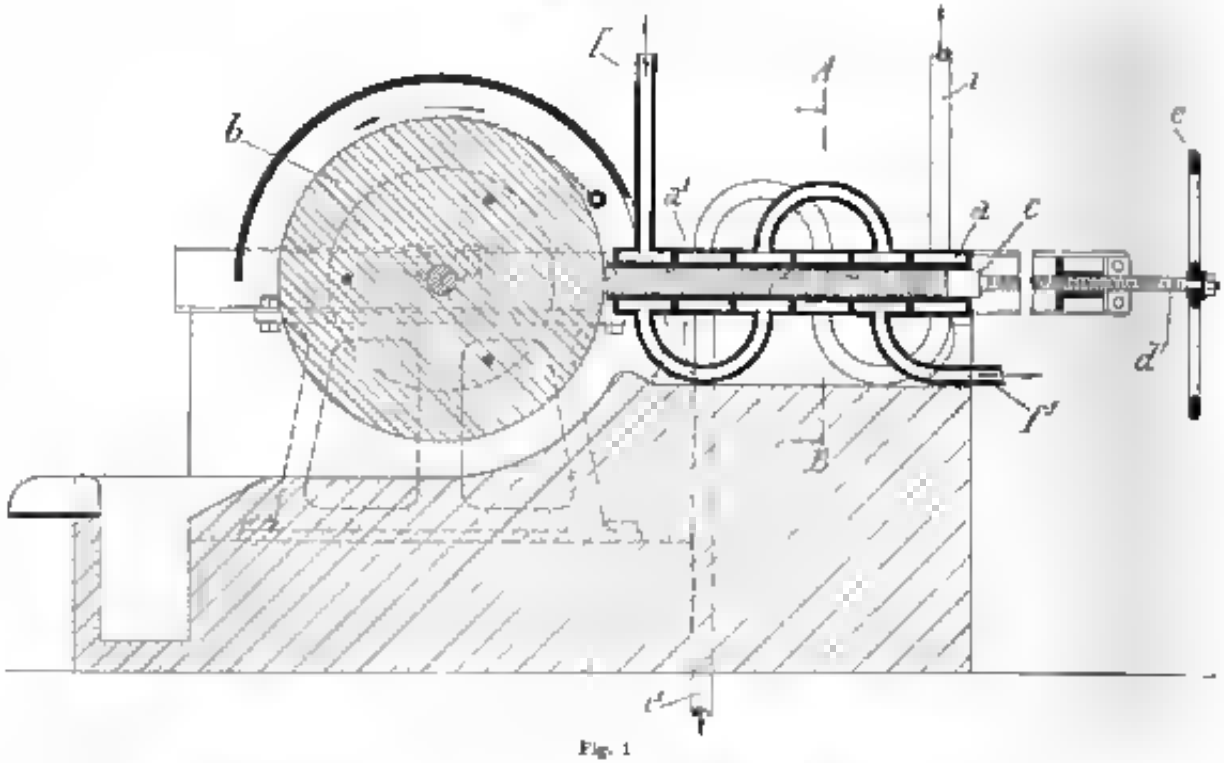


Fig. 1

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkalizellulose

Wenn man Zellulose, wie sie oben erhalten ist, in den viskosen Zustand überführen will, so behandelt man dieselbe auf die gewöhnliche Art, wie sie schon in früheren Artikeln beschrieben ist, oder wenn die Masse noch feucht ist, kann man sie in einer sich sehr schnell drehenden Zentrifuge mit mercerisierender Natronlauge imprägnieren. Die erhaltene Alkalizellulose wird extrahiert, zerkleinert und eine Zeitlang bevor sie in das Xanthogenat übergeführt wird, im Vakuum getrocknet.

Wenn es darauf ankommt, Holzstoff in Platten oder Rollen, wie man sie gewöhnlich im Handel erhält, zu verarbeiten, kann man zur kontinuierlichen Bereitung der Alkalizellulose übergehen, auf die gleiche Art wie diejenige, welche man gewöhnlich beim Appretieren oder Mercerisieren der Gewebe anwendet. Man verwendet zu diesem Zweck Foulardiermaschinen oder Jigger. Wir geben unten eine bildliche Darstellung der kontinuierlichen Herstellung von Alkalizellulose mit Hilfe von chemischem Holzstoff in Rollen (Fig. 2). Die Holzstoff-Rolle A, auf eine Achse am anderen Ende der Maschine aufgelegt, rollt sich ab während der Bewegung ab und wird auf das endlose Tuch B_1 B_2 B_3 B_4 B_5 B_6 B_7 B_8 gezogen; letzteres darf bei der Behandlung mit Natronlauge nicht einlaufen, man wählt deshalb ein vorher mercerisiertes Gewebe oder Kautschuk.

Die führenden und die pressenden Rollen B_1 B_2 B_3 B_4 B_5 B_6 B_7 B_8 sind aus blankem Metall oder aus Kautschuk verfertigt. Die Druckrolle C, die das Ausdrücken der Holzstoffes bewirkt, ist gleicherweise mit Kautschuk oder Guttapercha versehen. Das Gewicht P, das durch die Hebel d und e wirkt, erlaubt ein einem Druck von ungefähr 50 kg per qcm zu pressen. B_1 ist eine Spannwalze des endlosen Tuches, die immer eine normale Spannung einhalten läßt, an

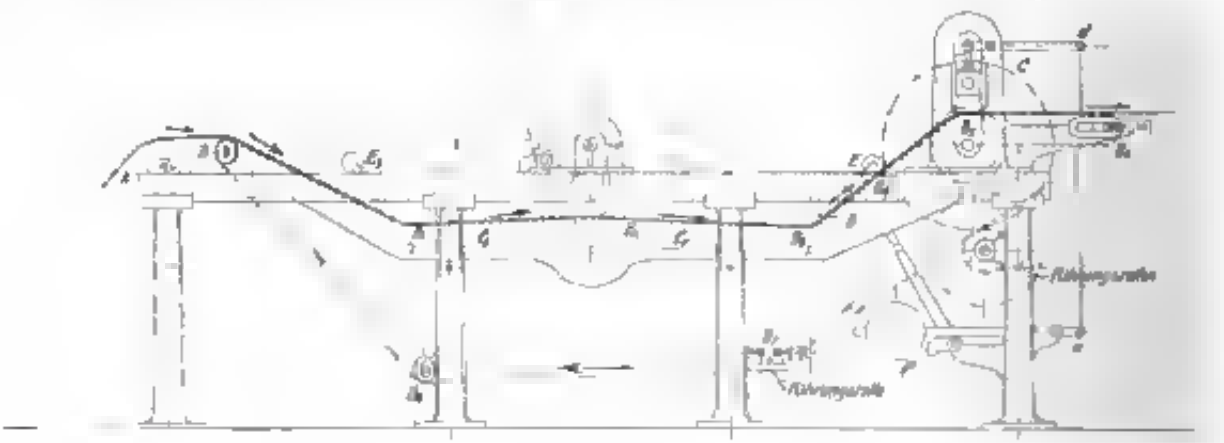


Fig. 2

einen gleichmäßigen Gang zu erzielen. Die Platten aus Holzstoff rollt man ab, gezogen aus dem endlosen Tuch. Sie fällt in den Trog D, die die mercerisierende Lauge enthält mit dem Grad Baumé und zu der Temperatur, die eben ist, um eine vollständige und vollkommene Imprägnierung des Holzstoffes und die gänzliche Umwandlung in Alkalizellulose zu bewirken. Ich habe diese Frage gründlich studiert und beobachtet, daß man mit Hilfe einer Natronlauge von 15° Baumé (10% NaOH) und mit Temperatur von 0°—5° C. eine vollständige Mercerisierung des Holzstoffes bis ins Innerste der Platte erhält. Um zu einem vollkommenen Resultat notwendige Zeit ist mindestens 30 Sekunden.

Unter diesen Bedingungen bei Abrollen des Holzstoffplatten mit einer Schnelligkeit von 4,00 m per Minute erhält man mit einer gründlich mercerisierten Zellulose. Bei einem Bruch von 0,50 m rollen dann 4,00 m Holzstoff 2000 g, man mercerisiert also 2000 g in einer Minute, das sind 120 kg per Stunde und 1200 kg in einem Tag zu 10 Stunden. Ein Kehrichtbehälter, mit Zellulose der kalten Flüssigkeit, dieser eine Temperatur, gestattet die Temperatur der Natronlauge auf gegen 0° C zu erhalten. In dem Trog D bringt man kalte Lauge von 15° Baumé. Die Speisung muß methodisch geschehen am Ausfluß E des Holzstoffes. Um von der Dreckwalze d ausgedrückte Stoff geht sofort in die Knetvorrichtung um sodann bei Vorkneten mit Schwefelkohlenstoff behandelt und in Xanthogenzellulose umwandelt zu werden.

Wenn die Natronlauge von 15° Bé nicht stark genug ist, um eine gute Alkalizellulose zu geben, die sich dann in Xanthat umwandelt, kann man durch einen Doppel-Jigger mit geeigneter konzentrierte Alkalizellulose erhalten. Dazu mercerisiert man zuerst den Holzstoff kalt zu einer Natronlauge von 15° Bé und 0° C in einem Trog A, um dann nun bis ins Innerste vollständige Durchtränkung der Platte zu erlangen. Beim Austritt aus dem Trog A drückt man es zwischen den Rollen B B₁ aus, dann läßt man sie in den Trog C eintreten, die Natronlauge von 20° oder 25° Bé bei einer Temperatur von 25° C enthält. Man mercerisiert dann gründlich. Man drückt die Alkalizellulose zwischen den Walzen D D₁ läßt sie dann in der Knetmaschine M mitreten zum Kneten und zur Herstellung von Xanthatzellulose im letzteren Raum (Fig. 3).

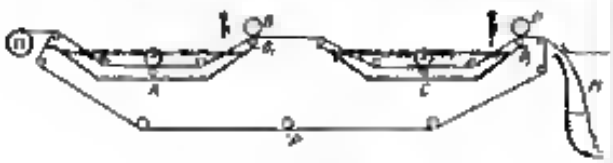


Fig. 3.

Man muß auf diese Weise vorgehen, wenn man eine gute vollständige Imprägnierung der Holzstoffes und dann eine vollständige Reaktionsfähigkeit der Zellulose für die Bildung der Alkalizellulose erhalten will.

Anwendung. Wenn man z. B. versucht Platten des Holzstoffes mit Natronlauge mit zu hohem Bé Grad zu imprägnieren, bemerkt man, daß sich dann auf der Oberfläche der Masse eine Pergamentierung bildet, die diese Masse undurchdringlich macht und das Eindringen der Natronlauge in das Innere der Platte verhindert. Unter diesen Umständen wäre es diese unmöglich gute Resultate für unsere Kunstzellulose Methoden zu erlangen, da die Lauge mit hohem Bé Grad (26°—30° Bé) nicht in der gewünschten Zeit mercerisieren können und das Eindringen der Lauge wegen der Pergamentierung der auf der Oberfläche der Platten entsteht, langsamer vor sich geht. Man muß also die Mercerisierung mit verdünnten Laugen vornehmen und dann kann man gründlich, wenn man bei mindestens Temperatur operiert. Also Dankbare Herstellung der Alkalizellulose kann man erhalten, wenn man methodisch mit verdünnten Natronlaugen operiert, indem man bei niedrigen Temperaturen arbeitet.

Mit einer Lösung von 10% NaOH = 15° Bé bei 0° C. erhält man dieses Resultat, und die oben beschriebene Maschine oder der Jigger kann diese wirksam dienen. Der Doppel-Jigger ist eine Modifikation gleich wichtig aus den oben beschriebenen Gründen und zur Erlangung des Natrongehaltes der Alkalizellulose.

Auflösung der Holzstoff-Zellulose in Natronlauge bei niedrigen Temperaturen.

Wenn man den Holzstoff mit verdünnter Natronlauge z. B. 1° Bé und bei 0° C mercerisiert, bemerkt man, daß die Lösung der Holzstoffes eine Art Peptisierung vor sich geht, die es die Möglichkeit gleichsam läßt, die Zellulose in schwerlösliche kunstseidene Lagen unter der Bedingung sehr niedriger Temperatur sogar unter 0° C (gegen —10° C und mehr), herzustellen.

Ich habe diese bei einer Lauge von 15° Bé und einer Temperatur von 0° C beobachtet. Die Zellulose des Holzstoffes verdünnt sich augenblicklich in dieser Lauge, sie löst sich fast auf oder gelatiniert. Schwangkrit beginnt dann, sich in diesem Zustand zu erhalten — durch den Zusatz von Wasser oder die Erhöhung der Temperatur bewirkt Koagulation.

Man gibt folgende Mittel an, um die Auflösung der Holzstoffzellulose zu erleichtern:

Man bereitet eine Lauge von reinem kohlensäurefreiem Ätzkali oder Ätznatron von 15° nach dem Areometer von Baumé und bei 15° C. (Dichte = 1,110) die etwa 11—14% reines KOH bezw. 10% reines NaOH enthält.

Man kühlt diese Lauge bis 0° C oder —10° C ab mit mittels einer Kältemischung oder eines anderen Kühlungsmittels. — Wenn die Temperatur erreicht ist, durch tränkt man sehr schnellstem Wegerhalmen, zerkleinertem, oder besser pulverisiertem Holzstoff bis zur Auflösung oder Gelatinierung. In 250 ccm kalter Lauge kann man 20—25 g reinen zerkleinerten Holzstoff mitnehmen. Man erhält ein gelatinöses, fast gelöstes Magma.

Bei mikroskopischer Untersuchung scheinen die Fasern getrennt und aufgequollen, so daß sie eine gummiartige Lösung zeigen. Man muß immer einz andern Temperatur mitnehmen bahnen, um die Lösung zu erhalten. Wenn man den C. Grad erhöht oder Wasser hinzufügt, bildet sich wieder eine Koagulation, auf welchem man wegen seiner charakteristischen Durchsichtigkeit erkennen kann, sehr gut den Beginn der Auflösung bemerkt.

Anmerkung. Um eine vollkommenere Lösung der Zellulosen herzustellen, habe ich versucht, an mit Zinkhydrat und anderen analogen Metall-Hydraten zu imprägnieren, immer bei niederer Temperatur arbeitend wie vorher. Das Resultat ist zwar besser, aber durch Verdünnung bildet sich dann ein Koagulum. (Man muß Sorge tragen, die Zellulose zu kneten und sie fein zu zerstoßen.) Das durch bereitete reine Zinkhydrat kann nur der Auflösung der Zellulose in der Lauge bei dem erforderlichen Bé Grad und bei niederer Temperatur, mag mit der Zellulose verknüpft werden. Man kann auch zuerst die Auflösung des reinen gelatinösen Zinks in der Kali- bezw. Natronlauge vornehmen und dann die peptisierte Zellulose in dieser kaustischen Lösung beim erforderlichen Grad Bé und der geeigneten Temperatur behandeln.

In der Arbeit: Die Zelluloseestoffe[1]) p. 101 habe ich schon auf die Wirkung der metallischen Hy-

[1]) Les matières cellulosiques.

Digitized by Google

drate und der Zinkhydrate im besonderen in Lösungen von kaustischer, mercerisierender Lauge auf die Zellulose hingewiesen. Wir wiesen auf die metallischen Hydrate mercerisierende Kraft der Laugen mit höherem durch die Einwirkung der Temperatur ringern wir noch diese mercerisierende Kraft, die soweit geht, daß sie die reihweise Auflösung der Zellulose herbeiführt oder mit anderen Worten die verzerrte Wirkung der mineralischen Hydrate (besonders der Zinkhydrate) und der niederen Temperaturen auf die Kolloidnew Nerronlaugen beim erforderlichen mercerisierenden Grad Bn. führt die vollständige Hydratisierung der Zellulose herbei und bewirkt, daß die Gelatinierung und Auflösung beginnt.

Zinkviskose. Wenn man die so erhaltene Zinkalkalizellulose mit Schwefelkohlenstoff behandelt, scheint die Xanthogenreaktion vollkommener und die erhaltene Viskose rein flüssiger. Das regenerierte Koagulat dieser Zinkviskose liefert, durch das ihr eingeverleibte Zinkhydrat, eine sehr geschmeidige plastische Masse von weißer Farbe. Die körnchen, mit der Zinkviskose erlangten Fasern sind mehr rein und glänzend. Die Schwefelzink, das die Viskosemasse unverleibt ist, verhindert den Anmasandrikleben der Fasern beim Spinnen; dies ist noch eine weiter dreiem Gerechtspunkte interessierte Methode, um durch Vermittlung von metallischem Selfur das Kleben der Fäden zu verhindern. Da das Schwefelzink weiß und von Säuren leicht zersetzbar ist, so erübrigt, in durch weitere Operationen aus den Fasern auszuschneiden. Man erhält also zum Schluß sehr reine und glänzende Viskoseseiden.

Man kann auf folgende Weise vorgehen: Die zu feinem Pulver zerriebene Zellulose wird reichlich mit Zinkhydratpulver verknetet. Auf 162 g trockene Zellulose nimmt man 99 g reines Zinkhydrat $Zn(OH)_2$; man zerreibt das Gemisch und löst es in einem Überschuß von Natronlauge von 26° Bé; man kühlt auf 0° C ab und läßt das Magma 24 Stunden lang unter vermindertem Druck stehen; dann läßt man 80 g Schwefelkohlenstoff darauf einwirken (im luftleeren Raum) und die Xanthogenreaktion sich vollziehen.

Man löst die Viskose in alkalischem Wasser, so daß man eine Lösung von ungefähr 7% Zellulose und 6% Natronlauge erhält. — Man mischt die Lauge und kocht diese Zinkviskose mit den bekannten Mitteln spinnen. Man kann natürlich noch andere vorgehen, die vorstehende Art wurde nur als Beispiel angeführt.

Auflösung der Zellulose bei niederer Temperatur in Säuren.

In dem Buche „Die Zellulosestoffe"[1]) p. 110—113 wurde ausgeführt, daß die Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure etc. ebenso wie konzentrierte Chlorzink bei einem gewissen Konzentrationsgrad die Zellulose mercerisierten oder hydratisierten und die Natronlauge. Schwefelsäure von 49,5—55° Bé bei gewöhnlicher Temperatur pergamentiert die Zellulose; der reine und trockene Holzstoff löst sich kalt und bildet eine viskose Lösung und durchsichtige Paste, welche das Wasser entfernt, indem man ein gutes Zellulosehydrat bildet. Die Achnlichkeit dieser Masse mit Stärke hat ihr den Namen Amyloid verschafft. Das Chlorzink und die Phosphorsäuren gehen bis in ein gewisses Konzentrationsgrad dieselben Reaktionen.

[1]) Les matières cellulosiques.

Ausgehend von diesen schon bekannten Tatsachen und um mehrere die Eigenschaften dieser Säuren, welche schließlich die Zellulose zerstören, indem sie sie hydrolysieren, ausnutzen zu können, habe ich die Einwirkung einiger der konzentrierten Mineralsäuren bei niedriger Temperatur d. h. 0° C und —10° C studiert, um diesen wichtigen Faktor begrenzen zu können und die Hydrolyse zu vermeiden.

Ich bin analog vorgegangen wie bei den Versuchen mit Ammoniakalien. Wenn man die Zellulosen nach der gewöhnlichen Methode, nämlich mit Mineralsäure behandelt mit der Absicht einer einfachen Hydratisierung und bei der Temperatur der Umgebung von 15—20° C., so ist es schwer, die Reaktion einer richtigen Zeit zu unterbrechen und die Hydrolyse zu vermeiden.

Aber wenn man bei niederer Temperatur sogar mit verdünnteren Säuren operiert, so ist die Durchführung der Mercerisierung und der Hydratisierung leichter.

Der Holzstoff oder reine Zellulose wird bei niederer Temperatur (0° bis —10° C) mit Phosphorsäure oder reiner verdünnter Schwefelsäure in dem erforderlichen Bereich behandelt, so daß man eine kolloidale gelatinöse, hydratisierte Zelluloselösung erhält. Man behält die niedrige Temperatur bis und wenn die Lösung vollständig ist, so verdünnt man sie vorsichtig mit kaltem Wasser, selbst mit etwas Eis, um die Erwärmung zu vermeiden; man erhält einen Niederschlag von hydratisierter Zellulose, welche man durch Waschungen in Eiswasser und mit kalten Sodalösungen vollends von der Säure befreit. Man schwenkt schließlich in kaltem Wasser nach und erhält eine reine hydratisierte Zellulose, welche in kaustischen Lösungen vollständig löslich ist.

Auflösung der hydratisierten Zellulosen, welche man vorher durch die Einwirkung von Säure erhalten hat, bei niederer Temperatur in Natronlauge.

Die hydratisierte Zellulose, welche man durch vorhergehende Behandlung mit Säuren bei niederen Temperaturen erhalten hat, ist vollständig löslich in Natronlauge. Wenn man die Lösung dieser Hydratzellulose in einer kaustischen Lösung bei niederer Temperatur und schwachem Beaumégrad vornimmt, erhält man eine schleimige Flüssigkeit, welche man mit Vorteil an Stelle von Viskoselösungen (Zellulosexanthat) zur Bereitung von plastischen Substanzen oder körnigen Gegenständen verwenden kann. Die Natronlösung, welche man so erhalten hat, kann auf die gewöhnliche und bekannte Weise gesponnen werden in koagulierenden Flüssigkeiten oder Gasen, und so Zellulosegewebe bilden. Unser Verfahren bietet gegenüber den gewöhnlichen Verfahren, welche von Zellulosexanthat ausgehen, den Vorteil, daß es keine Gefahren hat, welche der Anwendung von Schwefelkohlenstoff entstehen. Außerdem ist die Sparsamkeit bei diesem Verfahren offenbar, man verwendet einerseits nur Schwefelsäure und Natronlaugen, dann Holzstoffzellulosen, welche aufgelöst werden soll.

Indem man die zellulosen Natronlösungen in Schwefelsäure oder Natriumbisulfit verspinnt, gewinnt man schwefelsaures Natrium zurück, was einen großen Teil der vorher gebrauchten Substanzen wieder einbringt.

Ich denke, daß mein Verfahren vom ökonomischen Standpunkt aus vorteilhaft mit dem von Xanthogenaten ausgehenden wettbewerben kann; ich werde dasselbe später noch genauer beschreiben.

Kunsthorn Marke „Galalith" und seine Verwendung.

Von Karl Wernicke, Ingenieur. (Schluß.)

Die Verarbeitung des Kunsthorns, Marke Galalith, ist in jeder Beziehung leicht und einfach; es läßt sich ebensogut sägen, bohren, drehen und fräsen wie schleifen, polieren, ätzen und leimen. Die Verarbeitungsweise des Kunsthornes ist der des Naturhornes sehr ähnlich. Galalith erlaubt jedoch noch weitere Bearbeitungsmethoden, es läßt sich nämlich im erwärmten Zustande biegen und auch prägen. Ueber das Biegen, das besonders bei Rundstäben in Frage kommt, gibt die Internationale Galalith-Gesellschaft folgende Anleitung: Die zu biegenden Stäbe werden zunächst in passende Längen geschnitten, abgeschliffen und poliert. (Ueber das Polieren siehe weiter unten.) Alsdann werden die Stäbe zunächst ca. 10 Minuten lang in kaltes Wasser und hierauf in heißes Wasser von ca. 80—100 Grad C oder, was noch besser ist, in Mineralöl von derselben Temperatur gelegt; dann bleiben die Stäbe je nach ihrer Stärke 5—30 Minuten. Sowie sie dann aus der heißen Flüssigkeit kommen, werden sie rasch, jedoch nicht zu jäh gebogen und in entsprechende Holzformen gelegt, in denen sie bis zur vollständigen Abkühlung verbleiben müssen, alsdann behalten sie die ihnen durch das Biegen in der Holzform gegebene Form bei. Die Stäbe mit Gewalt zu biegen, ehe sie in der heißen Flüssigkeit genügend biegsam geworden sind, ist natürlich zu vermeiden. Im übrigen ist das Biegen Erfahrungssache, doch geht die Arbeit nach einiger Uebung leicht und schnell vonstatten, ohne viel Kosten zu verursachen.

Zum Prägen von Galalith ist eine besondere vorbereitende Behandlung wie beim Biegen (Vorwärmung des Materials) nicht nötig. Die zu prägenden Stücke werden vielmehr gleich in einer entsprechenden Preßform, die auf 100—130 Grad C erwärmt ist, unter langsamem Drucke gepreßt. Das Stück ist vorher auf eine entsprechende Größe zuzuschneiden, damit kein oder nur ein kleiner Ausstich entstehen kann.

Gravuren lassen sich auf die beschriebene Weise in Galalith vollendet herstellen; auch das Hineinarbeiten von verschiedenen Intarsien ist auf ähnliche Manier möglich. Dieser Punkt wird besonders die Möbeltischler interessieren, da jetzt Einsätze und Einlagen mit oder ohne Intarsien bei Möbeln (Stühlen, Schreibtische, Büfetts, Bettstellen usw.) sehr beliebt sind, in Holz ausgeführt, aber das betreffende Möbelstück sehr verteuern. Galalith wird wie in den verschiedensten Unfarben und Marmorierungen auch in Holzfärbungen mit und ohne Maserung hergestellt, so daß also auch Imitationen der seltneren und teureren Hölzer möglich sind. Wird nun das Stück entsprechend geprägt, so dient es gleichzeitig als Ersatz der Holzschnitzerei oder sonstiger Verzierungen bei diesen Einsätzen.

Zum Einlegen von Tischbeinen sind dünne Galalith-Platten, speziell in Marmorierungen lieferbar, die sich wohl mit der Zeit auch einführen werden. Das Aufleimen der Belege auf das Holz geschieht folgendermaßen: Die Rückseite der vorher gut ausgetrockneten Platten wird mit einem gezahnten Stahl gerieben. Ein Anfeuchten der Platte findet vor dem Aufleimen nicht statt, jedoch ist es empfehlenswert, sie auf einem Warmtisch oder am Ofen ganz wenig anzuwärmen, ebenso das Holz, auf das die Platte geleimt werden soll. Alsdann werden die beiden zu verleimenden Platten mit heißem Leim bestrichen und so zusammengefügt, daß sich keine Luftblasen darunter fangen; eine geringe Beimischung von konzentrierter Essigsäure zu dem Leim erhöht dessen Haltbarkeit. Die verleimten Platten werden nun so lange beschwert, bis sie unter Druck erkaltet sind; wenn es möglich ist, soll man die Platten mindestens acht Tage liegen lassen, damit sich die Feuchtigkeit des Leimes besser verteilen kann. Je länger die Platten unter Druck liegen bleiben, um so sicherer bleiben sie später gerade. Hat man viele Platten auf einmal zu leimen, so legt man sie aufeinander, erhält jedoch zwischen jede zweite bis sechste Platte eine gerade Eisenplatte und beschwert alsdann den ganzen aufgeschichteten Haufen entsprechend. Ein zu hoher Druck ist, solange die Platten noch warm sind, zu vermeiden, damit nicht der Leim an den Seiten herausgepreßt wird. Als Leim ist bester Colner Lederleim zu verwenden. Erst nachdem die Platten verleimt sind, wird die Oberfläche mit der Ziehklinge abgezogen, mit Sandpapier nachgerieben und mit Fischbeinpulver auf Hochglanz poliert.

Ueber das Polieren von Kunsthorn, Marke Galalith, ist folgendes zu sagen: das Polieren geschieht auf einer reinen, sehr glatt geputzten Fläche mittels Wasser und feinem Bimstein als Vorschliff und mittels Tripel und Oel zum Feinpolieren. In der Möbelfabrik wird dies meistens nicht angängig sein; man poliert denn das Galalith genau so wie harte Hölzer; die Fläche wird also, nachdem sie gut abgeputzt und mit feinem Glaspapier Nr. 00 vorgeschliffen ist, mit Oel und Bimstein geschliffen und mit dünner weißer Schellackpolitur poliert. Die Politur ist leicht zu erzielen und äußerst dauerhaft, weil dann sogenannte Ausschlagen nicht stattfinden kann. — Die Internationale Galalith-Gesellschaft selbst poliert auf folgende Weise: Nachdem die fertig gestellten Gegenstände, wenn nötig, geschliffen oder geschmirgelt sind, kommen sie auf einen sogenannten Reibpulf. Dieser wird durch einen Pinsel leicht mit Oel befeuchtet, während die zu polierenden Gegenstände wiederholt mit einem Brei bestrichen werden, der eine Hälfte aus Bimstein, zur Hälfte aus grauem Tripel, beide mit Wasser und wenig Oel vermischt, besteht; die Behandlung auf dem Reibpulf wird so lange fortgesetzt, bis keine Risse mehr sichtbar sind. Hierauf kommen die Gegenstände auf den Feinpolierpulf, auf den mittels eines Holzspatels Polirmittel (Marke Atheol u. Athol für D. von M. Wuhl, Obertshausen bei Offenbach a. M.) aufgetragen wird. Sollte nach der Behandlung im Feinpulf noch zu wenig Hochglanz sich zeigen, so kann auf den Feinpulf nach etwas trockener gelber Tripel aufgetragen werden. Sind erst die Pulis gut eingearbeitet, so haben sie eine sogenannte Decke (vom Polirmittel) und das Polieren geht dann leichter vonstatten. Diese eben gegebene Vorschrift soll nur für Gegenstände gelten, die die Behandlung in einer Trommel nicht vertragen. Kleinere gedrehte Massenartikel, wie z. B. Perlen, Kugeln, Ringe, Schuhen, kurze Zylinder u. a. werden auf folgende Weise in rotierenden Fässern geschliffen und poliert. Die gedrehselten Gegenstände kommen zuerst in das ganz aus Holz bestehende sogenannte Scheuerfaß. Auf 1 Kilo Wasser gibt man 100 gr grob gemahlenen Bimstein und 20 gr Galalithspäne mit hinein. Je nachdem die Artikel mehr oder weniger sauber gedreht sind, müssen sie dann kürzere oder längere Zeit rotieren. Durchschnittlich rechnet man etwa zwanzig Stunden. Nach diesem Scheuern klebt man sodann die Gegenstände vom Bimstein mit einem Schüttelsieb gut ab und säubert die Ware mit reinem

Wasser. Nun gelangt die Ware zum Polieren in ein zweites, mit Filz ausgeschlagenes Trommelfaß. Auf 1 Kilo Ware gibt man in diesem etwa 100 gr Galalithspäne, 50 gr feinste Polierkreide und 10 gr Stearinöl mit hinein. Das Tonnen dauert etwa 8 Stunden; die Gegenstände haben dann einen schönen Hochglanz erhalten. Die Tonnen zum Feinpolieren haben zweckmäßig einen Durchmesser von etwa 80 cm bei einer Breite von nur etwa 30 cm. Zum Scheuern kann man gewöhnliche Tonnen nehmen, z. B. 85 cm lang und 50 cm im Durchmesser. Die Tourenzahl muß bei allen diesen Fässern etwa 40 pro Minute betragen. Die Fässer dürfen etwa bis zur Hälfte gefüllt werden.

Durch in jeder Beziehung leichte Brennbarkeit der Kunsthornsorte Marke „Galalith" hat es besonders in großen Drechslereien die bisher Naturhorn, Elfenbein, Bernstein, Knralle und Hartgummi verarbeitenden rasch eingenommen und die genannten Stoffe zum Teil verdrängt, zumal Galalith absolut widerstandsfähig gegen den Einfluß von Fetten, Öl, Äther und Benzin ist. Die Gegenstände, die in den Drechslereien hergestellt werden, sind der verschiedensten Art. Es seien nur genannt: Zigarrenspitzen, Schirm- und Stockgriffe, Kugeln, Perlen, Knöpfe, Schachfiguren, Damen- und Dominosteine, Wettel, Federhalter, Taschenmesser- und Bleistiftfutteralen, Petschafte, Schalen für Taschen- und Rasiermesser usw.

Galalith stumpft die zur Bearbeitung dienenden Werkzeuge sehr wenig ab und läßt sich auch auf automatischen Drehbänken zur Herstellung von Massenartikeln sehr gut verarbeiten. Von Vorteil ist auch hierbei, daß der Preis des Galaliths verhältnismäßig gering und daß das für dessen Herstellung benötigte Rohmaterial keinen großen Preissteigerungen ausgesetzt ist, während andere Materialien wie z. B. Hartgummi, in den letzten Jahren fortgesetzte Preissteigerungen erfahren haben.

Für die Herstellung von Stock- und Schirmgriffen wird das Kunsthorn entweder in Form von rohen Platten und Stäben oder auch in ausgestanzten Formenstücken geliefert, die bereits die ungefähre Form der herzustellenden Griffe haben und deshalb keine große Bearbeitung mehr erfordern. Große Quantitäten Rohmaterial werden bereits regelmäßig an bedeutende Stock- und Schirmgriff-Fabriken des In- und Auslandes geliefert, so daß manchem an einem Schirm- oder Stock einen Galalithgriff haben dürfte, ohne es zu ahnen.

Zur Herstellung von Zigarren- und Zigarettenspitzen wird Galalith in Form von Stäben an Fabriken in Rehle (Thüringen), Wien und St. Claude (Frankreich) geliefert und zwar hauptsächlich in den Farben Bernstein, Imitation Schwarz und Horn Imitation. Ich habe 1/3 eine Bernsteinspitze aus Kunsthorn Marke Galalith in Gebrauch, die sich von einer echten nur dadurch unterscheidet, daß sie nicht brennbar ist und viel weniger gekostet hat. Galalith kann nämlich nicht entzündet werden. Hält man ein Stück in die Flamme, so verbrennt oder vielmehr verkohlt es, brennt aber nicht von selber weiter. Die Rauchentwicklung ist ganz gering, der Geruch des verbrannten Galaliths ist dem von angebrannter Milch nicht unähnlich, was in Rücksicht auf die Herstellung aus Kuhmilch ja ganz erklärlich ist.

Als Massenartikel zur Verarbeitung auf automatischen Drehbänken kommt Galalith vor allem bei der Herstellung von Perlen in Frage wegen der schönen leuchtenden Farben in der Hauptsache Hell- und Dunkel-Koralle, Bernstein und Jet Imitation. Die Politur der Perlen wird im Trommelfaß erzeugt, von weiter oben beschrieben, und stellt sich deshalb sehr billig.

Übrigens kann Galalith, auch in fertigen Stücken, noch gebeizt werden. Hierzu verwendet man am besten rauchende Schwefelsäure; die Stücke werden vor dem Aetzen fein geschliffen, aber nicht poliert. In einer Schale macht man Wachs oder Ceresin flüssig und trägt es mittels eines passend zugeschliffenen Stäbchens auf die Stellen auf, die später von der Säure nicht weggefressen werden sollen (auf polierten Stücken würde die flüssige Wachs nicht genügend fest halten). Die so vorbereiteten Stücke werden nun in die rauchende Schwefelsäure gelegt und mit Glas- oder Porzellanstäben beschwert, da sie sonst wegen des hohen spezifischen Gewichtes der Säure nicht untersinken würden. Je nach der gewünschten Tiefe der Ätzung läßt man die Stücke 1—3 Stunden und länger in der Säure. Als Anhalt diene, daß die Ätzung in 2—3 Stunden etwa 1/2 mm tief ist. Nach Beendigung des Ätzens werden die Stücke herausgenommen (am besten mit einer Holzzange) in reines Wasser gelegt und gut ausgewaschen (1 Stunde lang unter fließendem Wasserwechsel). Um die Säure ganz zu neutralisieren, kann man dem letzten Waschwasser etwas Salmiakgeist hinzufügen. Von den ausgewaschenen Stücken entfernt man nun das Wachs und läßt sie gut trocknen, wozu 1—2 Tage erforderlich sind. Dann erst werden die Stücke poliert.

Die rauchende Schwefelsäure darf nur in Gefäßen aus Glas oder Porzellan aufbewahrt werden, weil fast alle anderen Materialien zerfressen werden. Wasser darf niemals in die Säure gegossen werden, da diese sich dann leicht so stark erhitzt, daß sie emherspritzt.

Zum Schlusse meiner Ausführungen möchte ich noch auf die Verwendung des Kunsthornes Marke „Galalith" in der Elektrotechnik zu sprechen kommen. Galalith ist nämlich als elektrisches Isoliermaterial in Betracht und kann in vielen Fällen als Ersatz für teures Hartgummi dienen. Es werden z. B. Isolierrollen für die Verlegung elektrischer Leitungen, Schalergriffe, Druckknöpfe, Tester, Steckkontakte, Einlagen, Stöpsel u. dgl. schon vielfach daraus gefertigt. Die schönen Farben, die dem Galalith gegeben werden können, kommen auch bei dieser Verwendung voll zur Geltung und lassen sie besonders für besser ausgestattete elektrische Apparate geeignet erscheinen. Ob Galalith auch als Isoliermittel in der eigentlichen Starkstromtechnik Eingang finden wird, muß die Zukunft lehren. Für Interessenten seien hier einige diesbezügliche Versuche mitgeteilt, die Herr Direktor Hinkaneers, Penkow-Berlin, liebenswürdigerweise auf meinen Wunsch ausgeführt hat.

Untersucht wurden Platten von 100 × 200 mm Fläche und 5 mm Dicke in den Farben blond, bernsteinfarbig und schwarz. Die Durchschlagfestigkeit, das wichtigste Kriterium eines elektrischen Isolierstoffes, erwies sich bei den trockenen Platten als recht gut: die weißen Platten werden bei 32 000 Volt Spannung, die schwarzen bei 40 000 Volt durchschlagen. Von einem guten Isoliermaterial verlangt man jedoch ferner, daß es nicht hygroskopisch ist. In dieser Beziehung zeigte sich das Kunsthorn Marke „Galalith" weniger günstig. Die Probeplatten hatten nach 24stündigem Liegen im Wasser eine Gewichtszunahme von 4,5 % erfahren, nach 5tägigem Liegen 31—32 % und nach 6wöchigem Liegen im Wasser 31—32 %. Die sind recht beträchtliche Werte im Vergleich zu anderen als einwandfrei anerkannten Isolierstoffen (Porzellan nimmt z. B. überhaupt kein Wasser auf). Auch die Durchschlagsfestigkeit des im Wasser gelegenen

Digitized by Google

Galalith ist merklich geringer. So wurde z. B. bei früher angestellten Versuchen eine Platte, die im trockenem Zustande erst bei 22500 Volt nach 2 Minuten durchschlagen wurde, nach 24stündigem Liegen im Wasser schon von 13500 Volt nach 15 Sekunden durchschlagen. In trockenen Räumen und für die üblichen Gebrauchsspannungen von 110 und 220 Volt kann jedoch Galalith als Isoliermaterial ohne Bedenken verwendet werden.

Auch in mechanischer Beziehung genügt Kunsthorn, Marke Galalith, normalen Ansprüchen; die Zugfestigkeit beträgt bei den Versuchsplatten 820 bis 1050 kg pro qcm, die Druckfestigkeit 1100—1300 kg pro qcm.

Interessant ist der Einfluß der Temperatur auf die Biegungsfestigkeit. Diese betrug

bei 16° C	1015 kg pro qcm
„ 50° C	900 „ „ „
„ 80° C	805 „ „ „
„ 100° C	730 „ „ „

Wie sich das Kunsthorn in der Praxis bei stärkerer elektrischer Beanspruchung, als es bei Schaltergriffen und Leitungsrollen der Fall ist, bewährt, bleibt, wie gesagt, abzuwarten. Bei Steckdosen und den zugehörigen Steckkontakten hat es bereits als ausgesprochenes Isoliermaterial zu dienen, diese Artikel wären als Massenware auch ein lohnendes Absatzgebiet. Allerdings herrscht hier starke Konkurrenz durch die sehr billigen Steckkontakte aus Porzellan, Tenacit und anderen künstlichen Isolierstoffen.

Auf weitere Verwendungsgebiete des Galalith u. B. in der photographischen Industrie hoffe ich in einem späteren Aufsatze eingehen zu können.

Die neuen Fabrikbauten der Delmenhorster Linoleumfabrik, Ankermarke, Delmenhorst.

Von Architekt Stellrecht B. D. A. in Bremen.

Um für die Industrie die richtigen Bauten aufführen zu können, ist es notwendig, sich über das Wesen der ersten klar zu werden. Was verlangt die Industrie? Aus dem Prinzip der richtigen Sparsamkeit gewinnen Sachlichkeit und darum Einfachheit, Klarheit im Ausdruck und der Konstruktion, keine Erzwängung im Hergebrachten, sondern dauernder Fortschritt. Aufgabe der Architektur ist es, diesen Eigenschaften auch im Banne gerecht zu werden, nichts zu bauen, was diesem widerläuft, strenge Zucht zu üben in der Wahl der Ausdrucksmittel und der Form, nur dann werden Bauwerke entstehen, die als Denkmäler der Industrie anzusprechen sind, eine bessere Verkörperung der Industrie als in ihren eigenen Bauten kann es nicht geben. Diese Bauten eignen sich z. B. ganz besonders zur Erreichung monumentaler Werte und sollen diesem immer bewußt und angestrebt werden, es liegt darin erzieherische Kraft, denn Industriebau ist das Elementargebiet unseres Architekturschaffens und zwar in ganz modernem Sinne.

Der Bau eines Hauses hat zu beginnen mit der Überlegung, was ist seine Funktion und wie kann ich diese auf die einfachste und klarste Art gestalten. Dieses Gestalten muß im Grundriß schon scharf zum Ausdruck kommen, ist dieser durch das Fundament des Hauses im wörtlichen wie im bildlichen Sinne am Boden heraus ist er zu gliedern und zu teilen, hat die Konstruktion einzusetzen mit klarer Überlegung wieder wo nötig und wo nicht und immer nach einfachsten Grundsätzen jedes Zuviel streng zu vermeiden — in diesem unzweckmäßigen straffen Wollen zur Sachlichkeit liegt die Selbstreinigung des Architekten, die Schule, aus der keine Zufälligkeiten, keine Kulissenarchitekturen hervorgehen sondern die Lust zu immer neuem Kunstschaffen, welches das klare Warum — Weshalb — Wozu vor Augen hat. Und das ist wichtig für unsere Zeit immer wieder zu konstatieren, damit dieses Kleben an historischen Stilüberlieferungen aufhört und nicht immer wieder erstarkt, diese Zeiten mit ihren Gebräuchen, Sitten, Moden sind unwiderruflich vorbei und ihnen nachahmen kann nur als Surrogat in der Kunst und weil das notwendige fehlt, die wirkliche Einheit der Zeit hinzutritt leidet oben das Können, wie auch zu beachten ist, daß die Schöpfungen der historischen Zeiten meist doch nicht mehr umfallen. Leider sind auch am Industriebau die historischen Stilarten versucht worden und werden es sogar noch immer, wollen wir helfen, daß die Industriekreise ansehen, daß dieses nicht zu ihnen gehört und so derum ablehnen, um das Aufhören zu beschleunigen — obgleich Irrungen mit der Zeit von selbst untergehen.

Wie solche Anschauungen auch schon in Industriekreisen gewürdigt worden, dafür können die neuerstandenen Bauten der Linoleumfabrik Ankermarke, Delmenhorst Beispiele sein. Die meisten größeren Industriewerke haben ihre eigenen technischen Bäume, und denen lehnt die vielen schematischen Schöpfungen des Fabrikbaues zum großen Teil hervorgegangen und so war es noch hier und dies sollte für die Zukunft vermieden werden. Die Fabrik sollte um zwei Oxydierhäuser mit Oelpumpenhaus, einem großen Doppelkesselhaus und einem großen Lagerraumkuppel vergrößert werden. Die Verwendungsart der Gebäude liegt schon im Namen; Aufgabe des Architekten ist es, nur die Funktionsgemäßen den Bauten ihren klaren Ausdruck zu geben.

Beim Oxydierhaus war ein großer Raum mit wenig Licht zum Aufhängen der Nesselplanen, daran anschließend Heizungs- und Materialraum zu schaffen. Die Größe dieser Häuser hat sich aus der Praxis ergeben. Von statischen Vorrichtungen der Außenwände ist abgesehen da unnötig, die Spannweite des Raumes von 8,50 m bietet auch keine Konstruktionsschwierigkeiten und so entstand rein aus den Bedingten unter

Fig. 1. Delmenhorster Linoleumfabrik. Oxydierhäuser.

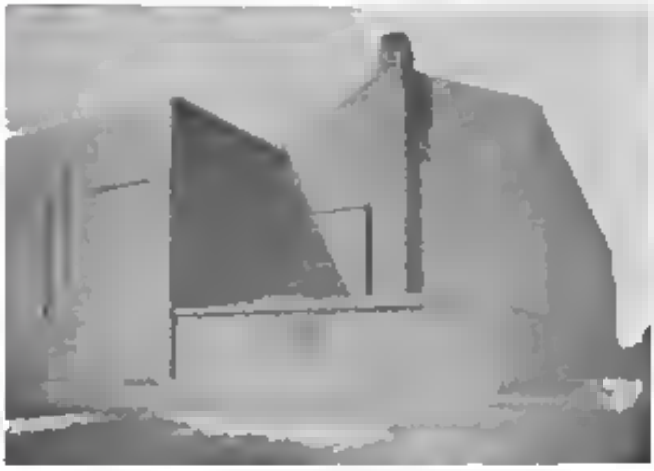


Fig. 2. Delmenhorster Linoleumfabrik. Trockenhäuser.

strenger Vermeidung des Unnötigen der Aesthetik für diese Bauten, welche alle wie die folgenden in Backsteinrohbau errichtet und die Dächer in Pappe gedeckt und flach — die Dachrinnen hier massiv ausgeführt gleich mit den Mauern gesetzt und ohne Ueberstand und deshalb einfacher und billiger und hier auch praktischer.

Das Doppeltrockenhaus hat die Funktion Stapelraum für hängende oder liegende Linoleumbahnen zum Trocknen zu sein. An Fensteröffnungen wird nur das Notwendigste verlangt, um den Stapelraum angemessen zu belichten, ein Zuviel zu vermeiden, anderseits aber zu benutzen als Ventilation, welche also zur Hauptsache durch das Dach stattfindet. Hierzu spielt beim Trocknungsprozeß eine große Rolle. Länge des Gebäudes nur auch eine Berücksichtigung gegliedert.

Die Seitenwände des Trockenhauses erreichen eine Größe von 40 m Länge und 11 m Höhe, erfordern deshalb durch statische Verstärkungen, welche in der Weise einwirksamsten für die Wand erreicht wurden, daß die Anhauptmauerungen in ihrer Binnenseite rein nach innen, rein nach außen vorspringend mächtige Strebepfeiler ergaben, welche dem Auge die statische Sicherheit in monumentaler Art darstellen — zugleich ist durch das mehrbeständige Hochführen der Pfeiler bis zur Traufe, auch eine wirksame horizontale Teilung in den Fronten erreicht worden; durch die oben zurückgetretene Wand welche auf dem Innenpfeilern steht, erhalten die Außenpfeiler erhöhte Wucht. Die Nebenräume wie Beschneidebahn und Heizung sind streng geheilten, dadurch äußerlich ihre Bestimmung kennzeichnend. Der Schornstein ist ebenfalls in die äußere Erscheinung organisch eingefügt.

Der Lagerschuppen, welcher die fertigen Ware bis zu ihrer Versendung als Behausung dient, und nur sehr niedrig zu sein braucht und dessen Dach nur die notwendige Schräge zu geben ist, wurde früher in der Art konstruiert, daß die ganze Schuppenfläche in Achsen gereiht, in jeder Achsenteilung eine gußeiserne Stütze aufgestellt wurde, so gleichen diese Räume Stützenwälder, was der Übersichtlichkeit und dem Gebrauch jedenfalls nicht zum Vorteil gereichte.

Die neue Konstruktion zeigt zwei seitliche Stützreihen als Träger der einfachen, eisernen Dachbinder, Hauptbelichtung in das Dach gelegt. Zur Material ersparnis die 38 cm stark Ringwände aufgelöst in breite Pfeilerteilung mit nur 30 cm stark Zwischenfeldern, hierdurch auch sichtbar die Gliederung der Wand erzeugt. Dem Schuppen angegliedert ist wieder Heizung, diese in ihren Größenverhältnissen im Aeußern klar als Trabant gekennzeichnet. Durch solch rein sachliches und im Zweckmäßigkeit entsprechendes Verfahren bei Errichtung von Fabrikgebäuden ergaben sich die erheblichen Unterschiede der einzelnen Gebäude, während bei den alten Gebäuden ein Oxydierhaus für ein Fabrikationsgebäude oder auch Trockenhaus und umgekehrt gelten konnte.

Fabriken, welche viele Bauwerke gleicher Art aufzuführen haben, sollten nach guten Typen streben, denn darin liegt das interessante Abwechseln der Harmonische und Uebersichtliche solcher Fabrikanlagen. Bezüglich der Gesamterlebnisse ist in der letzten Zeit viel Neues und Brauchbares auf den Markt gebracht worden und ist der menschenfreundliche Architekt auch hier verpflichtet, fortschrittlich vorzugehen und nur diese für seine Formensprache einzuverleiben. Wie solche Materialien enthusiastisch zu verwenden sind, das ist dem Einzelnen überlassen und daß die Dachpappe — um eins herauszugreifen — ästhetisch befriedigend kann, wird hoffentlich nicht mehr in Zweifel gezogen.

Bei Fabrikbauten sollte auch der Backsteinrohbau als der Zweckentsprechendste gepflegt werden.

Bezüglich der Kostenfrage bei Errichtung dieser Industriebauten werde diese durch das Honorar nicht mehr belastet, es kommen die neuen Gebäude eines in allem nicht teurer zu stehen, als die gedeckelosen einst; einen Vergleich halten die letzten aber nicht mehr aus.

Fig. 3. Delmenhorster Linoleumfabrik. Gelpumpenhaus zwischen den Oxydierhäusern.

Die Herstellung von Leim und Gelatine.

Zusammengestellt der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Haian

Mit 6 Figuren.

Die folgenden Verfahren betreffen die Gewinnung von Leim aus mineral- oder pflanzenhaltigen Leder.

So benutzt die Chemische Düngerfabrik Vogtmann & Co. G. m. b. H. in Hilchenbach i. W. der artige Lederabfälle zur Leimbereitung dadurch, daß sie diese durch verdünnte Schwefelsäure entgerbt (D. R. Patent Nr. 155444, österreich. Patent Nr. 27665, britisches Patent Nr. 3278/1902, französisches

Patent Nr. 325365, unmittelbarer Patent Nr. 738709). 10 Tage lang läßt man die Abfälle zu diesem Zwecke in 40%iger Schwefelsäure liegen, wäscht nun alsdann und neutralisiert die noch vorhandene Säure mit einem beliebigen Alkali (Kalkmilch). Dann wird wieder gewaschen und nochmals mit Säure zur Entleimung der Alkalien behandelt.

Das gleiche Ziel erreicht A. R. Weiß jun. in Bischofswerda i. W. dadurch, daß man chromierte (chromgegerbte) Lederabfälle zur Entfernung des Alkali oder Erdalkali (Aetzkalk) oder mit einem Gemisch beider und dann mit Salz-, Fluß- oder schwefeliger Säure oder einem Gemisch dieser Säuren behandelt und dadurch reinigt (D. R.-Patent Nr. 158732, Zusatzpatent Patent Nr. 21258, britisches Patent Nr. 21379/1903, französisches Patent Nr. 335096, unmittelbares Patent Nr. 837016).

Ohne Säure anzuwenden geht die Firma F. W. Weiß Dr. Sohn in Hilchenbach i. W. in der Weise vor, daß sie das mineralgare Leder bei Temperaturen bis zu 45° mit Alkali oder Erdalkalihydroxyden behandelt und alsdann nach dem Auswaschen mit Wasser in üblicher Weise zu Leim verseift (D. R.-Patent Nr. 202510, unmittelbares Patent Nr. 887481, britisches Patent Nr. 19019/1907, französisches Patent Nr. 382050). Die Ausbeute an Leim wird hierbei noch gesteigert, wenn der Entleimungsprozeß unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkalisalzen (Kalziumnatriumphosphat, saures schwefelsaures Kalk) bei 125° durchgeführt wird. Später fand die genannte Firma, daß man die Entgerbung steigern kann, wenn man die Behandlung der Abfälle mit Alkali oder Erdalkalihydroxyd bei 120° vornimmt (D. R.-Patent Nr. 202511).

Sodann behandelte G. Stiepel in Hannover das chromgare Leder zuerst mit Alkalicarbonat und nach dem Auswaschen mit einer (verdünnten) Säure, wodurch eine glatte Entgerbung des Leders hervorgerufen wird (D. R.-Patent Nr. 235592, Zusatzpatent Patent Nr. 48538). Weiterhin fand die genannte Firma, daß die Chromverbindungen des Chromgegerbten Leders noch bei hohen Temperaturen (bis zu 100°) in schwach angesäuertem Wasser lösen. Dasselbe Ziel erreicht man mit heißem oder ungesäuertem Wasser, dem wasserlösliche Salze der Erdalkalien zugesetzt worden sind (D. R.-Patent Nr. 242246, britisches Patent Nr. 3437/1910).

C. Sedlen in Negyszombat (Ungarn) endlich läßt die zu verarbeitenden Abfälle mehrere Tage lang zwecks Erzielung einer gleichmäßigen Masse mit einer entsprechenden Menge einer Aetzkalklösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, worauf er das Aetzkalkhell mit einer beliebigen Säure abstumpft. Es resultiert hierbei ein Leimgut aus dem chromgaren Leder, das sich schon durch gelinde Erwärmung in Leim überführen läßt (D. R.-Patent Nr. 237752, Zusatzpatent Patent Nr. 49327).

In folgendem seien die Erfindungen erläutert, die sich auf die Verbesserung der bei der Leimgewinnung verwendeten Apparate beziehen.

So hat A. Schehem Zwillinger in Wien einen Gelatinerzeugungsapparat konstruiert, bei dem dieser mit einem, zwei oder mehreren Dämpfern, einem Dampfzylinder und letzterem mit einem Kompressor kombiniert ist. Die Dämpfe fassen z. B. je 1800 kg Knochen, werden zu ¼ ihrer Höhe mit dem Gut und schließlich mit Wasser fast gefüllt. Dann läßt man das Wasser ab, bis es klar erläuft und läßt den Dampf auf die Knochen einwirken. Sobald der letztere beginnt, trübe abzuströmen, beginnt, fließt das Wasser wieder mit etwas gelöstem mineralarmer Gallerte ab. Dann wird bei 2,5 Atm. (1½ Stunden lang) gedämpft und von ¼ zu ¼ Stunde Gallerte von den Dämpfern abgelassen. Während dessen wird (1200 l) Wasser zum Sieden gebracht und sodann die Knochen damit nochmals unter Einpressen komprimierter Luft in den Dämpfer. Die sich ergebende Gallerte wird im Vakuum konzentriert. Die mineralarmen Phasen werden in den einzelnen Dämpfern wiederholt durchgeführt (D. R.-Patent Nr. 9818).

Zum Entfetten von Leimgut und Knochen und zur Leimgewinnung dient der Apparat von E. v. Poppelsdorf in Heiligenstadt. In diesem wird das durch Benzin entfettete Material unter fortgesetzter Erwärmung zunächst direkt mit trockenem gespanntem Dampf behandelt und dann mit wenig heißem Wasser ausgezogen.

Der mit Dampfmantel B (vergl. Fig. 1) ausgestattete schmiedeeiserne Behälter A kann einen Dampfdruck von 6 Atm. aushalten und besitzt einen drehbaren Siebtrommel C und die hohlen durchlochten Wellen D. Der Apparat dreht sich um Zapfen und Zapfenlager, in welch letzterem die von einer Dampfmaschine ausgehende Welle läuft. Auf letzterer sitzt ein Exzenter. Der ganze Apparat

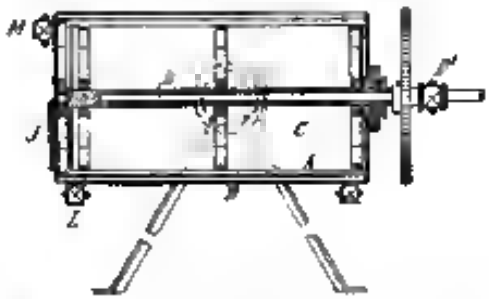


Fig. 1. (D. R.-P. 16810)

dreht sich so, daß das Mannloch J bald oben, bald unten ist. Durch J wird C mit möglichst zerkleinerten Knochen beschickt, dann J geschlossen und der Apparat in die dargestellte Lage gebracht. Durch die gelochte Welle D mit Hahn D' wird Benzin eingeleitet und dann die Welle D mit dem oberen Teil eines Destillationsapparates verbunden. Während des Drehens wird das mit Schmutz und Fett angereicherte Benzin durch Hahn L nach dem Boden des Destillationsapparates geleitet, dort verdampft und strömt als Dampf wieder durch D ein und wird durch das in dem Mantel B fließende Wasser verdichtet. Schließlich wird alles Benzin in den Destillationsapparat und Dampf von etwa 1 Atm. Spannung in den Mantel B gelassen. Die Knochen werden nun so lange erwärmt, bis sie trocken geworden sind. Dann wird der Hahn M geschlossen und ein Dampf von höherer Spannung auf die Knochen einwirken gelassen. Ist das Material so gehörig gelockert, also die Leimgallerte zum Lösen mit Wasser vorbereitet, spritzt man Wasser in den Behälter und erwärmt dieses auf etwa 100°. Dabei wird die Trommel langsam gedreht. Die Gallerte wird dann geläutert, abgelassen und auf Tafelleim weiter verarbeitet (D. R.-Patent Nr. 16810).

Dem gleichen Zwecke dient der Apparat von Heinrich Nussbaum in Nürnberg (D. R.-Patent Nr. 26582). Bei diesem ist der Extraktor A (vergl. Fig. 2) mit einer Öffnung a zum Einfüllen der Knochen und mit einer Öffnung a' zum Entleeren des Gutes ausgestattet. Er besitzt Meno- und Vakuummeter, einen Siebboden b, ein Rohr c zum Abtreiben der Leimlösung durch den Kühlgefäß und ein Rohr e' zum Ablassen des Schmelzwassers. Ferner ist eine Doppelwand A' mit Rohr f zur Dampfzuführung und Rohr h' zum Ablassen des Kondenswassers vorgesehen. Rohr g verbindet A mit dem Kreuzrohr D. Rohr m führt von A nach dem Fußbehälter E und Rohr d verbindet A mit dem Kondensator B.

Durch l wird dem Extraktor A Dampf mittelst der Brause l' eingeführt. Durch Rohr d steht der Strahlapparat m mit A und B in Verbindung, während der Injektor n' sowohl mit dem Raum unter dem Siebboden als auch mittelst der Brause l' mit dem oberen Teil von A verbunden ist. B besitzt eine Doppelwand B' und Schlangenrohr B'. Rohr e führt kaltes Wasser nach B und B', das in erwärmtem Zustande durch Rohr e' abfließt. Das Reservoir D steht durch Rohr r' (mit Beobachtungsglasrohr r'' für den Kondensator) mit B und durch die Rohre n und n' mit dem Rückkühler D' in Verbindung. Es besitzt ferner Einfüllöffnung f, Glasrohr t und Wasserablaßrohr s. E besitzt die Brücke w, durch die die Lösemittelreste durch das Rohr y in Dampfform nach B abgetrieben werden. x, x', x'' und x'' sind Ablaßhähne und n ein Glasrohr, an dem Fettabhalter. In der mit Knochen gefüllten Behälter hermetisch geschlossen, wird durch n ein Vakuum in A und B erzeugt, wodurch das Lösungsmittel (Benzin usw.) vom D nach A angesaugt wird. Durch Dampf innerhalb der Doppelwände A' wird A erwärmt und das Lösungsmittel verdampft. Nach Erreichung des gewünschten Druckes unterbricht

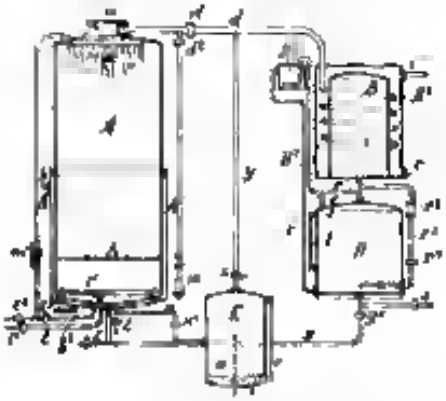


Fig. 2. (D. R.-P. 258881.)

man die Dampfeinführung neben der Doppelwand des Extraktors. In B wird der Kondensator eingeleitet und das wieder kondensierte Lösungsmittel gelangt nach D zurück. Der Rest wird mittelst der Dampfbrause l' nach dem Kondensator B abgetrieben. Die in A gewonnenen Fette gelangen nach E und werden dort in bekannter Weise gereinigt. Nach dem Entfetten wird so lange erwärmtes Wasser über die Knochen gegeben, bis das bei Z' abfließende Wasser rein genug erscheint. Hierauf wird eine gewisse Menge Säure (Salzsäure, Oxalsäure) als Mineralisierungsmittel auf den Knochen fließen gelassen. Ist die Letztere beendigt, so schließt man Hahn Z'', erhöht den Dampfdruck in A auf 3 Atm. Nach einiger Zeit wird durch m' und l' etwas heißes Wasser auf die Knochen geleitet. Nach einiger Zeit erhält man eine schöne klare Leimlösung, die rasch gelatiniert.

Weiterhin lernen wir ein der Patentschrift Nr. 32955 (Wilhelm Böttner im Gesamtverband) einen Extraktionsapparat für Knochen mit Einrichtung kennen, die gestattet, den Knochen im Apparat zu trocknen und die Leimlösung einzudicken. Der Apparat besteht aus dem durch zwei konzentrische Zylinder C und D (vgl. Fig. 3) gebildeten Dampfraum k und einem System von Heizrohren l, l, l usw., die an ihren beiden Enden in h einmündend mit diesem eine ununterbrochene Dampfleitung darstellen und zur vollkommenen Erhitzung der zu entfettenden Knochen dient. Die Räume A, n, o und e' stehen mit dem drei- oder mehrteiligen Lösemittelbehälter B durch die Röhre g, d, d', g durch

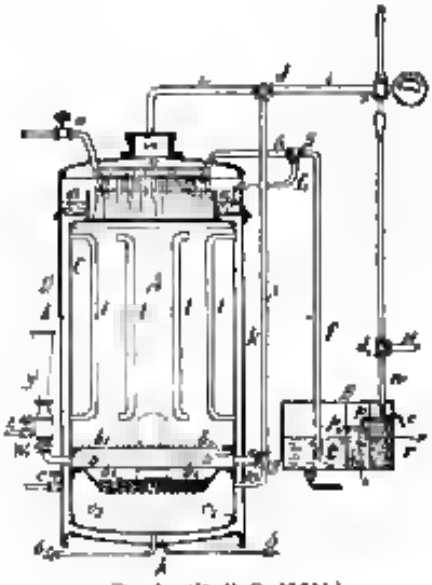


Fig. 3. (D. R. P. 32955.)

Rohr m, n, s, l, l, f, l, w und den Wasserstrahlkondensator x in Verbindung. Ferner ist n mit dem Dampfstrahlventilator y durch Hahn und Rohr w' verbunden. In diesem Apparat werden die Knochen von der Entfettung und dem Entleimen getrocknet, ferner wird der erhaltene Leim darin filtriert und eingedickt unter gleichzeitigem Trocknen der Materialien im Extraktor, indem in letzterem warme Luft erzeugt und die feuchte Luft unter Vakuum darinnen abgesaugt wird.

Neuestens Datum ist die Vorrichtung zur Gewinnung von Leim aus Knochen von Ernst Hornberg in Magdeburg (D. R. Patent Nr. 239676). Bei dieser ist die Leitung zum Ueberziehen der Leimbrühe aus einem Kessel in den anderen bzw. zum Leimbecher durch das Innere des Kessels hindurchgeführt, so daß die Absperrorgane für diese Leitung am oberen Kessel-

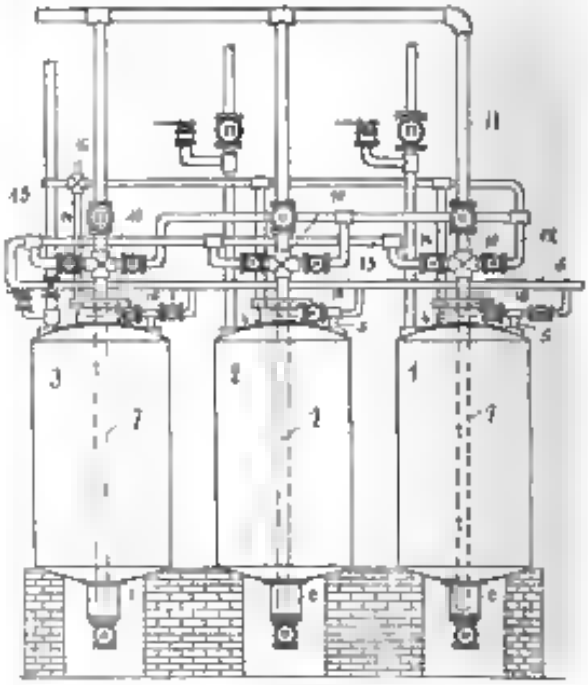


Fig. 4. (D. R.-P. 239676.)

enda angebracht werden können. Hierbei kann durch Anordnung entsprechender Anschlüsse die Uebertragung gleichzeitig an anderen Dampfleitungen bewirkt werden. Eine Ausführungsform dieses Apparates zeigt Fig. 4. Danach geht von dem Kreuzstück 10 die durch den Kessel hindurchgeführte Leitung 7, die Leitung 13 zur Dampfeinführung, die Leitung 11 zum Laugekocher und die Ringleitung 12 zum Uebertrocknen in die anderen Apparate der Batterie aus. Hierbei kann die Leitung 12 durch Anordnung von Stutzen 15, 16 gleichzeitig zum Zuführen von heißem und kaltem Wasser benutzt werden. 1, 2, 3 sind die in üblicher Weise ausgestalteten Kessel, 4 und 5 Stutzen zum Einfüllen der Kauchuk und Anschluß an die Dampfleitung 6. Durch diese Einrichtung werden die Abspernorgane für jeden Kessel an einer Stelle vereinigt und können in einfacher Weise gehandhabt werden. Erst bringt man auf die Kauchuk unter Oeffnung des Abspernorgans kaltes Wasser und dann nach Ablassen des Wassers Dampf zur Einwirkung. Schließlich gibt man wieder warmes Wasser ein, wodurch die Leimbrühe entsteht.

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

Grossmann Felix: Gummiwaren im Fabriklaboratorium. (Thomas-Ztg. Leipzig, Jahrg. XXXV, 1912, Nr. 14, S. 417—419 und Nr. 17, S. 464—[illegible]).

Grossmann schlägt zur Verhütung des Laboratoriumbetriebes nicht sich in den chemischen Betriebslaboratorien nicht ganz allgemein des „Gummischlauches" zu bedienen, sondern für jeden bestimmten Zweck nur bestimmt dimensionierte Schläuche zu benutzen. Verwendet man z. B. einen sogenannten „Laboratoriumsschlauch" der sowohl gegen Säure, als auch gegen Lauge, Spiritus, Benzin usw. widerstandsfähig zugleich auch gezeichnet ist, so muß man damit rechnen, daß dieser Qualität ungefähr drei bis viermal soviel kostet als ein Spezial-Säureschlauch oder Laugen- oder Gasschlauch usw. Diese Spezialschläuche sind aber deshalb billiger zu stellen, weil bei ihrer Herstellung nur die besonderen Verwendungszwecke berücksichtigt zu werden brauchen. Um also Verwechslungsgefahr zu vermeiden, könnte man den verschiedenen Gummisorten verschiedene Farben geben. Da Gummischläuche Sofort Wasserleitungen Säureschläuche (und zwar sowohl für schwache wie auch konzentrierte Säure) Laugen, Öle, Ammoniak, Dampf, Heißwasser, Spiritus, Petroleum, Benzin und Gasschläuche besondere gummierte Schläuche für Wein, Bier usw. Außerdem dienen auch für Sonderzwecke in Betracht: Hochdruck-, Pendulum-, Vacuum-, und Atmungsschläuche. In der Regel dient der Schlauch natürlich als Flüssigkeits- oder Gasleitung. Man kann ihn aber auch als Kühl- oder Heizschlange ausbilden. Durch Verwendung perforierter Schläuche läßt sich die Einführung von Flüssigkeiten, Dämpfen oder Gasen in sehr vielseitiger Weise ermöglichen. Eine besonders praktische Verwendung findet der Schlauch als Saugheber. Eine sehr praktische Einrichtung ist auch der pneumatische Abtäufer, bei Ballons usw. Weiter sind in Fabriklaboratorien an Gummigegenständen erforderlich: Gummistopfen, Gummikappen, Luftblasen und Gummischwämme. Außerdem ist noch für verschiedene Hartgummigeräte Bedarf, so z. B. für Hartgummihähne, Hartgummitrichter, Röhren, Kürretten und Hartgummiringe. Sehr angenehm ist ein Gummiplatte auf dem Arbeitstisch als Unterlage für Gefäße, beziehungsweise Gummikarpetten. Die Flüssigkeiten verschließt man mit Gummistopfen. Ein unentbehrliches Ausrüstungsstück für Laboratorien ist der Aufguß aus Hartgummi, dieser Gummirahmen für Vakuumschränke, Dichtungsringe aus Gummi für Trockenschränke, Gebläsehülle, Hausnummern, Schutzschalen für die Wagen, Tuterbecher, Löffel und Spatel aus Hartgummi. Neben den genannten Laboratoriumsgegenständen ist auch die sehr praktische Gummibekleidung erwähnt, außerdem Gummiteppiche, Gummihandschuhe und Gummiklappen. Nicht uninteressant sind die Vorschriften für Mikroinsektenfallen für die Konservierung von Gummiwaren. Dieselben werden in einem möglichst luftdichten, mit Desinfektionsmittel angefüllten und mit Klebstoff ausgeschlagenen Schrank aufbewahrt. Am Boden steht ein weiter, gegen Umfallen gesichertes Gefäß mit Wasser mit einem Zusatz von Alaun, Bor- oder Karbolsäure. Die Aufbewahrungstemperatur beträgt 15° C. Von Zeit zu Zeit, im Sommer mindestens alle 4, im Winter alle 2 Wochen sind sämtliche Gummisachen zu lüften und zu dehnen. Dr. R. Dittner.

Cl. Stadler und H. P. Stevens: Ueber den Einfluß mineralischer Stoffe auf die Eigenschaften des Kautschuks. (The India Rubber Journal, Bd. 43, S. 79—83, 131.)

I. Der Einfluß steigender Zusätze von Zinkoxyd und Talkum. Es wurden zwei vollkommen gleiche Reihen von Mischungen hergestellt, die auf 100 Teile besten Paradiskautschuk 5 Teile Schwefel und zunehmende Mengen Zinkoxyd oder Talkum enthielten. Die Proben wurden drei Stunden bei 2,5 Atmosphären vulkanisiert. Darauf wurde im vulkanisierten Material der Gesamtschwefel und durch achtstündiges Extrahieren mit Aceton der „freie" Schwefel ermittelt. Die Differenz zwischen beiden ergab den gebundenen Schwefel. Nach siebentägiger Lagerung wurden die vulkanisierten Proben mit der Maschine von Schwarz auf ihre physikalischen Eigenschaften hin geprüft. Die Versuche ergaben, daß auch bei so geringen Mengen Zinkoxyd wie 1/2% einen merklichen Einfluß auf die Eigenschaften des Kautschuks ausüben. Es wird dadurch zäher und setzt einer Streckung größeren Widerstand entgegen als die alkoxydfreie Mischung. Weitere Zusätze von Zinkoxyd wirken in gleicher Richtung, jedoch in immer geringerem Umfange bis zum Maximum, es tritt ein, jenseits dessen auch größere Zugaben von Zinkoxyd bis auf die bleibende Dehnung ohne praktischen Einfluß bleiben. Die gleiche Erscheinung äußert sich im Gehalt an gebundenem Schwefel. Kleine Mengen Zinkoxyd führen eine Zunahme der Vulkanisationsschwefels herbei (1/2% = 0,21%). Größere Mengen wirken in gleicher Richtung, jedoch in relativ geringerem Umfange (7,5% weitere 0,4%). Während Zinkoxyd die Qualität des Kautschuks ambivalent beeinflußt, tritt als Füllmaterial genau das Gegenteil. Der Gehalt an gebundenem Schwefel steigt zwar ebenfalls mit zunehmenden Talkummengen, jedoch beträgt die Zunahme, die durch 5% Talkum herbeigeführt wird, nur 0,16%, während die gleiche Menge Zinkoxyd eine Vermehrung von 0,26% ergab. Der durchschnittliche Schwefelgehalt der zinkoxydhaltigen Mischung betrug 2,74%, der der talkhaltigen 2,59%, wohingegen die Mischung Para plus Schwefel nur 2,4% gebundenen Schwefel enthielt.

II. Der Einfluß feinverteilender Mengen Magnesia. Für diese Versuche wurde Paskautschuk etwas geringerer Qualität verwendet. Die Mischungen bestanden auch hier aus 100 Teilen Kautschuk, 5 Teilen Schwefel und Zinkoxyd, von welchem letzteren aber kleine Beträge durch Magnesia ersetzt wurden. Der Gesamtgehalt an mineralischen Bestandteilen blieb derselbe. Auch hier zeigte es sich, daß kleine Beträge eine merkliche Verbesserung der Qualität herbeiführten. Größere Mengen wirkten in gleicher Richtung, jedoch in immer geringerem Maße. Ebenso konnte eine Vermehrung der Menge der gebundenen Schwefels festgestellt werden.

W. J. Dilthey und H. E. Potter: Cereusharzzusätze in Kautschukmischungen. (The India Rubber Journal 1912, S. 333—337.)

Cereusharz wird dem Kautschuk zugesetzt, um den Mischprozeß zu erleichtern und eine Verringerung der Mikroporosität des Gummis herbeizuführen. In einer früheren Veröffentlichung stellten Hinrichsen und Kindshahl (Chem. Ztg. 1910, 34, S. 230) fest, daß durch den Cereusinsatz die Menge der acetonlöslichen Bestandteile des Kautschuks vergrößert werden könnte. Die Verfasser verfertigten Mischungen aus Fine Hard Para und hochwertigem Hevaplantagenkautschuk mit und ohne Cereusinsatz (3%) und analysierten diese sorgfältig. Sie fanden, daß der Gehalt der acetonlöslichen Bestandteile des Kautschuks durch den Cereusgehalt in hier nicht bestimmbarer Weise beeinflußt wurde. Gleiche Ergebnisse ergaben Versuche mit Mischungen, die drei Monate gelagert hatten. Da auch unterzogen die Verfasser die von A. Marzinne (Chem. Ztg. 1909, S. 184) dahingegebene Form der Bestimmung des Cereusgehalts in Kautschukmischungen einer eingehenden Prüfung. Sie unterwarfen abgewogene Mengen Cereus diesem Verfahren und erhielten, daß die Methode zu niedrige Werte liefert, wodurch die aus der Differenz berechnete Menge der Harze zu hoch ausfällt. Hierauf hat aber bereits F. W. Hinrichsen in „Der Kautschuk und seine Verwendung" hingewiesen.

F. Fronk: Ueber Ballonstoffe und einigen über zerstörende Ursachen des Kautschuks daraufhin und über Schutzfärbungen. (Gummiztg. 26, S. 601—603 [1912].)

Die Bildung von Schwefelsäure beim schwefelsauren Salzen beim Vulkanisationsprozesse der Kautschukmischungen ist bekannt (Gummiztg. 25, S. 710 [1911]). Die so gebildeten Verbindungen brauchen aber nicht schädlich oder auch nur nachteilig für den Kautschuk zu sein. Anders ist es, wenn die Bildung nachträglich eintritt, in einem Zeitpunkte, in dem keine Reaktion zwischen Metalloxyd etc. und Schwefelsäure eintritt, d. h. in der Regel nur mineralsauren Salzen führt. Dies kann geschehen, wenn die Gummidecke eines Ballons die der Verarbeitung oder Lagerung innewohnende Berührung mit Kupfer oder Kupferlegierungen kommt, da dieses schon in allerkleinsten Mengen als Kontaktsubstanz wirkt und die Bildung von Schwefelsäure aus dem Schwefel der Mischung und dem Sauerstoff der Luft verursachen. Auch Eisenflecken können die Veranlassung zum Brüchigwerden der Hüllendecke geben. Ein Eisenspänchen wird durch die Bestandteilevorgänge in Salz übergeführt und bildet einen mißfarbenen Fleck, der hart wird. Hierbei ist an der Zersetzungsstelle

Digitized by Google

stets freie Schwefelsäure nachweisbar. In einem Falle dürfte die nachteilige Wirkung von Magnesiumchlorid beobachtet werden, das durch einen Arbeitsfehler gebildet war. Auch die große Oberfläche, die die Balloonstoffe dem Angriff der Luft bei Gegenwart von Licht bieten, dürfte zur Bildung von schwefelsäure führen. Endlich können Substanzen, die von der Vorbereitung der verwendeten Faserstoffe zurückgeblieben sind, schädlich wirken. Indifferentes Öl als Schutzfärbung dürfte den Kautschuk nicht schützen. In gelber Kleidung würde Weiß wirken. Ebenso würde es für Kautschuk indifferent sein. Mittelüberzug für die Leistungsfähigkeit des Balloons nur erhöhte Wirksamkeit sein.

E. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Versuche über die Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk. (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 10, S. 142—143 [1911].)

Beim Studium der Vorgänge der Kaltvulkanisation zeigte es sich, daß das entstehende Produkt von der Formel $(C_{10}H_{16}S_2Cl_2)$ stets etwas zu viel Schwefel enthält. Es liegt die Annahme nahe, daß es sich um Adsorptionserscheinungen handelt. Um den überschüssigen Schwefel herauszunehmen, behandelten die Verfasser die Verbindung mit alkoholischer Natronlauge und metallischem Kupfer. Hierdurch sank der Schwefelgehalt mehr und erst bei 1% Produkt erhalten wurde, das überhaupt keinen Schwefel mehr enthält. Die Verfasser versuchten nun, das gleiche mit vulkanisiertem Material. Gewaschene Gummiflächen, die 3,5% gebundenen S enthielten, wurden im digerierten Autoclaven mit Benzol und alkoholischer Natronlauge verschiedener Konzentration im Gegenwart eines Stückchen Zink erhitzt. Auf diese Weise gelang es bis zu 1/2% des an Kautschuk gebundenen Schwefels zu entfernen.

K. Grützner: Kautschukaufbereitung durch Rauch. (Gummiztg. 26, S. 902 [1911].)

Der Rauch, der in den Wäldern Brasiliens zur Koagulation des Kautschuklatexes Verwendung findet, enthält unter den Kohlenwasserstoffen neben Terpinol und Pinen noch Kreosot, Formaldehyd. Diese letzte Verbindung dürfte der Verfasser so gerbsaurer Plantagengummi-Sheets unwahrscheinlich nachweisen, so daß es sich nun darum handelt, daß die Wirkung wenigstens teilweise auf der Wirksamkeit der Form. beruht.

G. Fleissner: Studien an Latex aus dem tropischen Kongogebiet und ein Beitrag für eine allgemeine Kautschukkoagulationsmethode. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha, S. 5939 bis 5941 [1912].)

Die Latices von Funtumia elastica und Landolphia owariensis wurden einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Durch Verdünnen des Latex mit Wasser und Zentrifugieren dieser Lösung gelang es, den Kautschuk vom Serum zu trennen. Aus dem Serum isolierte der Verfasser zwei Fraktionen, die sich bezüglich ihres Fällungsmittels voneinander unterschieden. Aus seinen Untersuchungen zieht der Verfasser folgende Schlüsse: 1. dem verdünnten Kautschuk Latex in Gegenwart kolloidaler Lösungen leicht Emulsionen; 2. die im Latex vorhandenen Eiweißstoffe verursachen den physikalischen Zustand desselben; 3. durch eingehende Untersuchung der Eigenschaften der Eiweißstoffe und ihrer Fällungsmittel gelingt es, immer an einer sicheren und vollkommenen Koagulationsmethode der Kautschuk unter Zuhilfenahme der gleichen Reagentien; 4. eine Kautschukmilch neigt um so leichter zur freiwilligen Koagulation, je weniger Eiweißstoffe sie enthält.

Eigentümlichkeiten des Latex. (India Rubber Journal 1912, S. 502—503.)

W. H. Dunstan: Kautschuk und Guttapercha. (Imperial-Institute: Selected Reports from the scientific and technical Department No. 47, S. 263—11.)

Der umfangreiche Bericht enthält Beschreibungen und Analysen zahlreicher Kautschukproben verschiedener botanischer und geographischer Herkunft.

R. Willstätter und E. Wasser: Ueber Cyclooctatetraen. (Gummiztg. 26, S. 799—800 [1911]; Ber. der Deutsch. chem. Gesellschaft 44, S. 3423 [1911].)

Der Verfasser führte den Abbau des Pseudopelletierins zu Cyclooctatrien und Cyclooctatrien durch. Besonders das Cyclooctatrien ist für die Kautschukchemie eine interessante Substanz. Es stellt ein gelbes Öl dar, das bei 18 mm Druck zwischen 36,1 und 36,1 siedet. Es besitzt einen süßlichen Geruch, der Kopfschmerzen verursacht. Beim Stehen an der Luft trübt es sich und scheidet amorphe Flocken aus, die in Äther unlöslich, dagegen in Xylol löslich sind. In Chloroformlösung addiert es momentan Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung. In Bisulfitlösung reduziert es Permanganat sehr energisch. Im frischen Zustand ist die Dichte D_4^{20} = 0,943, Mol.-Refraktion = 31,20.

Parakautschuk von den Seychellen. Imperial Institute London (Gummiztg. 26, S. 901—903 [1911].)

Der Bericht enthält Beschreibungen und Analysen von sieben Kautschukproben, die von dieser Inselgruppe des indischen Ozeans stammen.

G. Wehmer: Manihot-Kautschuk in Deutsch-Ostafrika. (Tropenpflanzer 15, S. 183—185 [1911].)

Fischbach: Wilder Kautschuk im Kamerungebirge. — (Gummimarkt 6, S. 125—127 [1911].)

Ueber Aufbereitung des Kautschuks von Landolphia Dewevrei durch die Eingeborenen.

R. Ditmar: Die Kautschukchemie in den Jahren 1910, 1911. (Zeitschr. f. Chem. und Ind. der Kolloide 10, S. 41—44 u. 88—97 [1911].)

Kritischer Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie.

J. Sack: Die Analyse des Kautschuks. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha, S. 5911—5913 [1912].)

Vergleich der Methoden Budde-Fendler-Kuhn mit der neueren Methode von Budde. Ferner untersucht der Verfasser den Einfluß der Eiweißstoffe und der Harze auf die erhaltenen Resultate.

C. Dondle und H. P. Stevens: Eine Methode zur Bestimmung der Beimengungen von anorganischen Bestandteilen in Rohkautschuk. (India Rubber Journal 1911, S. 193—194.)

Die Verfasser arbeiteten folgende Methode aus. Ein Gramm feingeschnittener Rohkautschuk wird in 5—10 ccm Petroleum bei 140° C. gesteigert. Nach dem Abkühlen gießt man das Gemisch in 100 ccm Benzin und filtriert dann. Hierauf sind die nicht gelösten Anteile zu bestimmen. Nach mehrmaligem Dekantieren mit Benzin gießt man durch ein Filterpapier und wäscht nach. Durch derselben Vorgang dann dann die Menge der anorganischen Bestandteile ermittelt werden. Der Schlüsse geben die Verfasser Resultate, die sie mit diesem Verfahren erhalten.

F. Frank und Marckwald: Versuche zur direkten Bestimmung der stickstoffhaltigen Nebenbestandteile und der Verunreinigungen im Rohkautschuk. (Gummiztg. 26, S. 436—93 [1912].)

Die Rohkautschuke oben werden von den Verfassern mit Xylol, Cumol und gleichartig siedenden Paraffinkohlenwasserstoffen bei den jeweiligen Siedetemperaturen dieser Flüssigkeiten behandelt. Nach dem Verdünnen der erhaltenen Lösungen werden die gelösten Bestandteile von den ungelösten erstmal das Centrifugieren bei dieselben Temperaturen getrennt. Die unlöslichen Anteile sollen dann einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden. Besonders interessant erscheint es, daß die Eiweißbestandteile der verschiedenen Kautschuksorten werden als Zusammensetzung aufweisen. Ferner stellten die Verfasser Versuche an, den Kautschuk in Lösungsmitteln, nur allein in Xylol, ohne jede Anwendung von Wärme, nur durch die Einwirkung von Licht derartig abzubauen, daß wasserdünne, klebbare Lösungen erhalten werden. Auf diesem Wege sollen nun die stickstoffhaltigen Substanzen in unveränderter Form erhalten und gleichzeitig zu einem depolymerisierten Kautschukabbau gelangen, die dann zur Weiterverarbeitung in chemischer und physikalischer Beziehung dienen soll.

H. Lindemann: Wie Gummischwämme wirklich fabriziert werden. (Gummiztg. 26, S. 400—402 [1912].)

Chatelain: Die Fabrikation von Balloonstoffen. (Gummiztg. 26, S. 841 u. folgende [1912].)

Ueber die Behandlung von Kautschuk und Kautschukwaren. (Gummiztg. 26, S. 834—835 [1911].)

Kautschukkultur und Kautschukwirtschaft. (Gummiztg. 26, S. 850—854 [1911].)

Bode: Kautschukwirtschaft in Ostafrika. (Gummiztg. 26, S. 867—868 [1911].)

Kautschukimport und -Export in den Deutschen Schutzgebieten im Jahre 1910/11. (Gummiztg. 26, S. 882—891 [1911].)

W. Esch: Deutschlands Produktion an Kautschuk-, Guttapercha-, Balata- und Asbestwaren. (Gummimarkt 6, S. 119—111 [1912].)

Neue Maschinen und Allgemeines von der Il-Pittsfabrikation. (Gummiztg. 26, S. 932—136 [1911].)

Patent-Bericht.

Gummi und Verfahren. (Patentklasse 12.)

Fingerhuth: Patent 135d 3. Nr. 1614 (Ala Liquide, Société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude. Verfahren zur Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger Lösungsmittel. In Industrien, bei denen flüchtige Flüssigkeiten wie Alkohol, Äther, Benzol usw. an der Luft verdunsten, ist die Wiedergewinnung dieser Flüssigkeiten natürlich ein wichtiger Faktor. Man kann die Luft mit in Betrachtkommen Mengen von Lösungsmittelkämpfen beladen, daß sie sich nahe dem Sättigungspunkt bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur befindet. Auch kommt es vor, daß man dieselbe Luft nunmehr oft wiederbenutzt, indem man sie in geschlossenen Kreislauf sich an einer Stelle mit den Lösungsmittelkämpfen beladen läßt, von dem aus sie an anderer Stelle heraus. Unter diesen besonderen Bedingungen ist es unnötig, eine vollkommene Kondensation der Dämpfe herbeizuführen. Bei dem geschlossenen Kreislauf hat man an der Stelle, die der Kondensation diente, Kühlmittel zur Einwirkung gebracht. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine andere Arbeitsweise in dem geschlossenen Kreislauf. Statt ausschließlich Kälte anzuwenden, wird hier die Kompression der mit Dämpfen beladenen Luft benutzt. Die höchste Dampfspannung einer gegebenen Flüssigkeit ist unabhängig vom Druck und absolut nur

Digitized by Google

abhängig von der Temperatur. Es wird daher die Menge flüchtiger Flüssigkeit, die in den komprimierten Luftraum nach dem Durchgange durch einen nur mit Wasser gekühlten Kühler verbunden wird, nur gering sein im Vergleich zu derjenigen, die vorher in der Luft vorhanden war. Zur Ausführung der vorliegenden Erfindung wird die Luft, die an dem Teil des Verdichters abgezweigt wird, wo sie sich zu Dampfen beladen hat, durch einen Kompressor soweit komprimiert, daß von den flüchtigen Stoffen nur ein geringer Teil nach dem Kühlen auf gewöhnliche oder etwas niedrigere Temperatur noch gasförmig bleibt. Handelt es sich um verwendbare Dämpfe, so wird der Kompressor gebaut sein mit etwaiger Explosionen und Zuleitungen zu dünnen. In diesem Falle wird es zweckmäßig sein, die Kompression in mehreren Stufen vorzunehmen und nach jeder die Luft durch einen mit kaltem Wasser gekühlten Kühler gehen zu lassen. Auf diese Weise können die Kondensationen nach und nach zustande und die Ausbeute verbessert sich. Die von der gewünschten Menge der in ihr enthaltenen Lösungsmitteldämpfe befreite Luft wird wieder auf Atmosphärendruck gebracht werden, damit sie wieder dem Kreislauf erfolgen. Lösungsmittelhaltige Stoffe zu transportieren, auf die sie einwirkt. Sie muß dies entspannen werden. Diese Entspannung kann ohne äußere Arbeitsleistung vorgenommen werden, wenn man die Kondensation ohne weiteren Kühlung durchführen will, oder mit äußerer Arbeitsleistung, wenn man anders arbeitet. Im letzteren Falle hat man den Vorteil, durch die Entspannung einen beträchtlichen Teil der Kompressionsarbeit wiedergewinnen, außerdem dann man nur die Kondensation die Kühlung ausnutzen, die aus einer weiteren Entspannung und ergibt und so den für den Federgehäuse notwendigen Druck herbeiführen. Zu diesem Zwecke läßt man die entspannte Luft beim Austritt aus dem Entspannungsraum nur die Röhrenbündel herumgehen, in dem die komprimierte Luft abgekühlt gegen den Entspannungsraum dann durch den letzten Wasserkühler. Man erhält dann in diesem Röhrenbündel eine weitere Kondensation, deren Produkt man im sich anhängt oder wie dem der Wasserkühler vereinigt. Die entspannte Luft wird dann wieder erhitzt, wenn sie wieder mit an behandelnde Stoffe geführt werden soll. In dem letzten Teile des Kreislaufs braucht man die Verstopfen der Röhren durch Eis nicht zu befürchten, weil sehr niedrige Temperaturen nicht erreicht werden und weil der Gehalt an Wasserdampf in der immer zirkulierenden Luft nur gering ist. E.

Kunstleder Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b)

Patentanspruch Patent 434455. A. Bolanos. Vorrichtung zum Filtrieren von Zelluloselösungen, die zur Herstellung glänzender Fäden dienen sollen. Die Vorrichtung, die vorzugsweise vor der Spinnöffnung angebracht wird, besteht aus einer zweiteiligen Kammer, die das filtrierende Material — Leinwand, Watte oder Metallgewebe — aufnimmt. Das Filtermaterial wird gestützt durch ein Metallgewebe, das auch selbst als Filter dienen kann. S.

Patentanspruch Patent 436356. A. Bolanos. Vorrichtung zur Herstellung glänzender Fäden aus Zelluloselösungen. Es handelt sich um eine Spinnvorrichtung. Die Spinndüse besteht aus einer mit Löchern versehenen Platte, die durch Schraubkappen an der Zuführungsleitung befestigt ist. Vor der Spinnöffnung ist in der Leitung ein Filter angebracht. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 38a und b.)

Patentanspruch Patent 52291. Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.). Verfahren zur Herstellung von für die spätere Formung geeigneten Massen aus Kondensationsprodukten von Phenolen und Formaldehyd. Die Zwischenprodukte aus Formaldehyd und Phenolen werden mit anorganischen und organischen Verdünnungsmitteln in Gegenwart von Wasser als Verteilungsmittel gemischt, das Gemisch nach dem Abdampfen des Wassers in der bei der Papierherstellung bekannten Weise entfernt. K.

Patentanspruch Patent 52324. Jacques Sarlé in Calmago. Bläschenhaltige Kautschukmasse. Die Masse besteht aus einem vulkanisierten Gemisch von Kautschuk einer bei Halbvulkanisierung nicht schmelzbaren Bindemittel (Terpenöl), Schwefel und gegebenenfalls Füllmitteln. K.

Patentanspruch Patent 52507. Rheinische Asbestfabrik in Berlin. Verfahren zur Herstellung geformter Gegenstände aus dem Rückstand und einer Bindemittel enthaltenden Masse. Die verdichteten Massen (natürliche und künstliche Harze und kautschukmassen) werden in die Form von geformten Gegenständen gebracht und diese dann mit der Zeichnung versehen, worauf die Härtung und Fertigstellung in bekannter Weise erfolgt. E.

Patentanspruch Patent 52602. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dauernd undurchsichtigen Substanz. Erstere wird mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Substanzen (Essigsäure, Essigsäureanhydrid oder Natriumacetylat) erhitzt. K.

Patentanspruch Patent 52409. Felix Lehmann in Hannover. Verfahren zur Herstellung vulkanisierbarer Substanzen aus Kautschuk, Guttapercha oder Balata. Das mit Schwefel versetzte Kautschukmaterial oder das vorher vulkanisierte Material wird unter einem derart hohen Gegendruck einer (besonders permanenten) Gasart bei vulkanisiert, daß das Gas in die Struktur des Materials eindringt und nach dem Entlasten der Materials vom Gasüberdruck entweichen und dadurch aufreißt. Eventuell wird das noch dabei Material nach dem Vulkanisieren unter Gasdruck gestellt. Dem Material können noch poröse Materialien (wie Kieselgur) zwecks Erhöhung des aufzunehmenden Gasquantums zugesetzt werden. Ein Zusatz von Ferrosulfat begünstigt die Ausdehnung der gasgeladenen Masse und es entsteht dann ein mit dreißigen gefüllter Schwamm. K.

Patentanspruch Patent 52518. Ingvar Ray und Ja Pata. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmischung. Man löst zur Terpentinöl oder ein anderes Öl, das in einem absorbierenden Stoff wie nichtvulkanisierter Kautschuk, lässt verteilt ist, nacheinander Schwefelsäure von steigender Konzentration (zuerst eine 60grädige Säure) in der Kälte einwirken und behandelt das dabei erhaltene Masse eventuell zunächst mit Salzsäure in der Kälte, erwärmt erst nach Verdünnen mit Wasser einer Säure erhitzt. K.

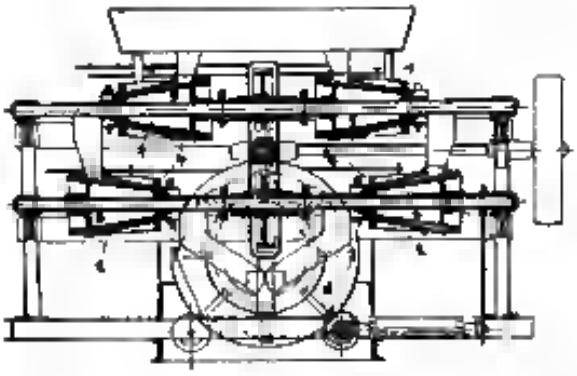
Patentanspruch Patent 52308. Thomas Gass in New Brighton (Canada). Verfahren und Maschine zur Herstellung von dauerhaftem Kautschuk. Regel erst vulkanisierter Kautschuk wird in dünnen Mengen portionsweise in eine Form gepreßt und in dieser erhitzt. Bei der Maschine gemäß Figur 1 wird der Kautschukpulver aus dem Behälter 1 mittels Kolben 2 in die Formröhre 3 gedrückt und abwechselnd in die Pfeilrichtung bewegt. Es gelangt hierbei durch einen Fühler 4 hindurch, wodurch eine feste

Vereinigung der Kautschukteilchen bewirkt wird. Die Vorrichtung nach Figur 2 dient zur Herstellung einzelner Scheiben. Hier wird nach einem Vorwärtshub des Kolbens 4 durch den eine gewisse Kautschukmenge in die Form 5 gedrückt wird, mittels Schieber 6 eine Platte p aus dem Magazin 8 p' vorgeschoben, welche dann den Kanal 6 in die Form 1 bildet, wo sie mittels Führungen 8' 8' derart gehalten wird, daß sie beim nächsten Vorwärtshub des Kolbens 4 in die Form 5 gepreßt wird, so daß sich in dieser Kautschukscheiben und Trennplatten abwechseln. H.

Patentanspruch Patent 53091. Odon Anstaerell in Issy (Seine, Frankreich). Verfahren zur Regenerierung von Kautschukabfällen und zur Entfernung unerwünschter Kautschuke. Die Abfälle oder der Kautschuk werden mit Ammoniak in Gegenwart von Wasser verteilter (in Form von Milch) in Autoklaven bei 120° C oder im offenen Gefäß bei 150° C behandelt, und aus der erhaltenen Lösung wird der Kautschuk gefällt. K.

Siehe auch Patent Nr. 13363 (Zusatzpatent zu Nr. 5229). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dauernd undurchsichtigen Substanz. Man erhitzt 3-γ-Dimethylbutadien eventuell in Gegenwart eines die Polymerisation befördernden Mittels (Kresol, Essigsäure) oder aus Lösungs- bezw. Verdünnungsmitteln. K.

Patentanspruch Patent 43427. The Vim and Vanadium Rubber Trust Limited in England. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenstoffen. Die Pflanzenteile werden in mehreren Mühlen (1, 2) welchen sie nacheinander zugeführt werden zerkleinert und endlich in einer rotierenden Trommel 3



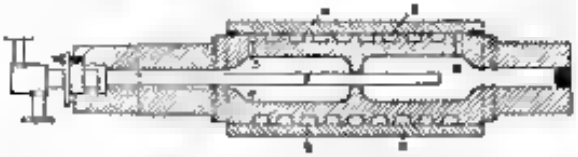
gewaschen. Die Mühlen bestehen aus degenerierenden Gehäusen 4 in denen sich Mahlkörper 5 drehen. Die Gehäuse und Mahlkörper sind mit verschiedenen ausgebildeten Zähnen versehen, die längs der Kegelmantel verlaufen. Die Gehäuse sind mit Durchgangsöffnungen versehen, während in den Hohlraum Wasser eingeleitet wird. Die Mühlen werden von einer gemeinsamen Welle angetrieben und sind derart angeordnet, daß möglichst wenig Raum in Anspruch genommen wird. Bei der Zerkleinerung halten sich die in den Pflanzenteilen enthal-

Digitized by Google

tenen Kautschukteilchen [illegible], während die Holzteile durch das angeführte Wasser entfernt werden. Der Rest wird in der Trommel 3 ausgeschieden. H.

Französisches Patent Nr 433.[illegible] I. Victor Mestrallet in Fougères. Zellulosedraht. Aus Zelluloid wird ein Rohr gepreßt und in diesem ein passender Draht aus Kupfer, Stahl usw. eingegossen. Hierauf zieht man das Ganze vorteilhaft durch die Ziehdüse auf etwas geringerer Weite als der Bohrdurchmesser beträgt. H.

Französisches Patent 431.456. Angélo A. Olivo & Cie in Fourdrinier. Walze für Maschinen zur Verarbeitung von plastischen Stoffen. Die Walze, welche zur Verarbeitung von Kautschuk, Zelluloid oder ähnlichen Stoffen dient, besteht aus einem hohlen Körper 1, der außen mit einer schraubenförmigen Nut 2 versehen ist, deren Enden durch Bohrungen 3 mit dem Innern der Walze verbunden sind. Auf den Körper 1 ist ein zylindrischer

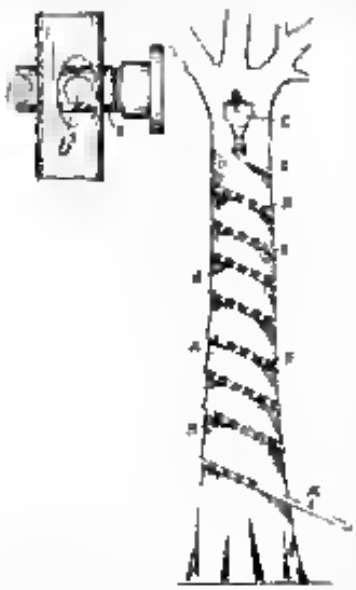


Mantel 4 aufgeschoben und auf ihm befestigt, in den Körper 1 mündet ein Rohr 5, durch das Dampf oder Wasser eingeleitet werden kann. Dieses durchströmt die Nut und tritt am Ende der Walze durch die offenen Stoffröhrchen daraus. Diese Bauart ergibt eine gute Zirkulation des Heiz- oder Kühlmittels, zeichnet sich dabei aber durch Einfachheit und Betriebssicherheit aus. H.

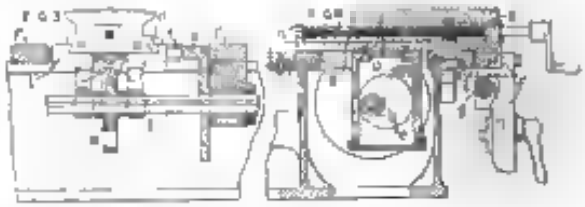
Französisches Patent Nr 435.[illegible]. Andréa Bon. Verfahren zur Herstellung von Formen u. dgl. Man führt Kautschukbälle in gestreckte Form über und mischt sie mit meist feinen Stoffen (Sand, Zement, Holzmehl u. dgl.), worauf man das Gemisch mit einem Vulkanisiermittel mischt, formt, härtet oder lackiert und endlich in bekannter Weise vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr 136245. Sigismond de Madervady. Herstellung von Massen aus Zelluloid und Glas. Man läßt Zelluloid in einer konzentrierten, wässrigen Alkalilösung kochen, bis eine schleimartige Flüssigkeit entsteht, worauf man mit einer alkoholischen Kampferlösung imprägniert oder bestrichene Objekte in die zuerst erhaltene Flüssigkeit eintauscht, wodurch das Zelluloid in Zelluloid übergeht und zum die Eigenschaften des Glases und des Zelluloids aufweisende Substanz entsteht. K.

Britisches Patent Nr 21.637 v. Jahre 1910. William Cleveland in Leamington (Southfields). Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Kautschukmilch. Um den Kautschukbaum wird ein Schlauch A gelegt, der in regelmäßigen Abständen Stöpsel E trägt. Diese sind am vorderen Ende mit scharfen Schneidkanten b² versehen und besitzen einen Längskanal, der in die Bohrung b³ mündet. Die Stöpsel werden in die Rinde des Baumes bis zur Kambialschicht führenden Schnitt eingetrieben, worauf das untere Ende des Schlauches A mit der Saugseite einer Pumpe verbunden wird. Die Kautschukmilch wird dann gesammelt und abgesaugt. Aus einem Behälter C fließt dabei eine gewisse Menge Wasser in den Schlauch A, wodurch die Kautschukmilch verdünnt wird. H.

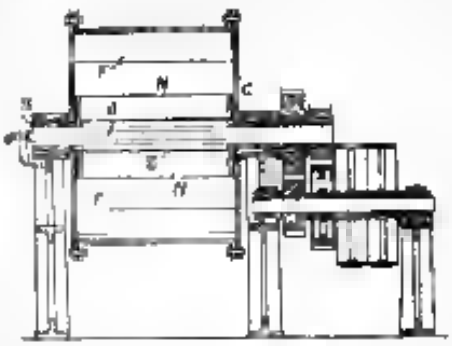


Britisches Patent Nr 23.018 v. J. 1910. Joseph Herbert Coffey in Bury (Lancashire). Drehbank zum Schneiden von Kautschukfäden oder -bändern und zum Schleifen. Auf dem Support 1 und Schlitten 2 ist angeordnet, von denen letzterer ein Kreismesser oder eine Schleifscheibe trägt, die mittels Riemen oder durch einen Elektromotor angetrieben werden. Während der Support 1 durch eine Spindel g zum Drehbankbett verstellbar wird, dient die Bewegung des Schlittens 2 senkrecht zur Supportbewegung unter Vermittlung einer Hubscheibe 8 auf der Welle d, die durch 8 von der Drehbankspindel mittels Zahnräder angetrieben wird. Zur Einstellung des Schlittens 2 in Bezug auf Schlitten 2 dient die Schraube n². Am Schlitten 1 ist eine Stütze 1 gelagert auf welche eine Hubscheibe 2 auf der Welle d wirkt, wodurch der Schlitten 1 um die Dicke der zu schneidenden Scheiben verschoben



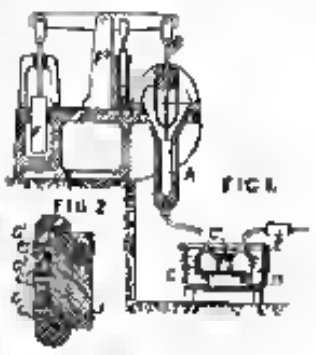
wird. Nach genauer Einstellung des Schlittens 2 wird die Maschine in Gang gesetzt, so daß die Welle d und Spindel g umlaufen. Demgemäß wird Schlitten 2 durch Hubscheibe 8 gegen das Werkstück und von diesem wieder zurückbewegt, dann findet eine Verschiebung des Schlittens 1 um die Scheibendicke statt, und so fort. Soll die Maschine zum Schleifen verwendet werden, dann setzt man die Welle d still und schraubt die Schlitten 2 und 3 am Support 1 fest, so daß die Schleifscheibe am Werkstück entlang geführt wird. H.

Britisches Patent Nr 23.727 v. J. 1910. Cornelius Jansen Sanner in Hals (Cornelius) und Ernst Alsing der Gummi- in Mondsteter. Verfahren zum Aufbau von Kautschukplatten. Kautschukplatten werden Strahlen ausgesetzt, die einem bestimmten Teile des Spektrums angehören, nämlich dem zwischen rot und ultra violett liegenden. In einer hohlen Welle B, die hohlzylindrische

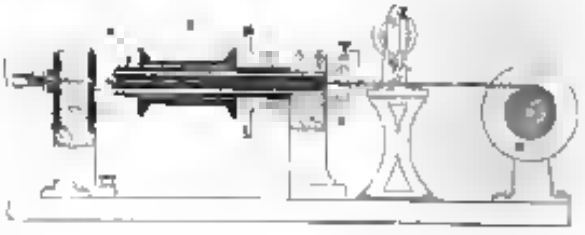


Scheiben O trägt, ist eine Quecksilberdampflampe A angeordnet. Die Welle umgibt eine lichtdichte Trommel C. Nach dem Einbringen des Kautschuks werden Welle D und Trommel C mit verschiedener Geschwindigkeit in Umdrehung versetzt. Rippen F und N dienen dazu, den Kautschuk umzuwenden, so daß alle Teile der Strahlen der Lampe A ausgesetzt werden. H.

Britisches Patent Nr 23.308 v. J. 1910. Sir Charles Lungo-Willowanga in Harpenden (Hertfordshire). Vorrichtung zur Verteilung von gepulverten [illegible] Kautschuk. Das Kautschukpulver wird in dem Zylinder A mittels des Kolbens B zusammengepreßt und seitlich durch ein an der Zylinderwandung angeschlossenes Rohr in eine Kammer C geleitet, die sich in einem Oelbade D befindet, welches auf die erforderliche Temperatur erhitzt wird. Zur Bewegung des hydraulischen Druckwasserkolben F und F² dient. Der Kautschuk gelangt in der Kammer C durch perforierte Scheidewände C¹ hinter [illegible] zu Rohren [illegible] C² (Fig. 2) die zu einem Mundstück führen, [illegible] in der gewünschten Dicke [illegible] als Platte J [illegible]. H.



Britisches Patent Nr 1047 v. J. 1911. William Phillips Thompson in Liverpool. Vorrichtung zur Herstellung von [illegible] aus Federdrähten. Die Federdrähte werden in der üblichen Weise in Form gebracht, die durch



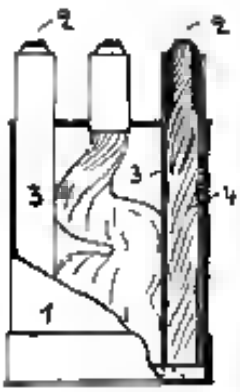
Google

Trichter 1 einem Walzenpaar 2 ununterbrochen zugeführt werden. An die Walzen schließt sich ein Führungsband 3 an, um den eine Wickelvorrichtung rotiert, durch welche ein Faden 4 der sich von Spule 5 abwickelt, um das aus den Walzen 2 austretende Faserband gewunden wird. Das Band gelangt sodann zu den Walzen 6 und einer Nähmaschine 7, mit welcher es der Länge nach durchnäht wird. Hierauf wird es auf eine Trommel 8 aufgewickelt. H.

Britisches Patent Nr. 1621 v. J. 1911. Hans Günther in Augsburg. Verfahren zum Umhüllen von Stahlstreifen mit Zelluloid und zur Herstellung dieses Zelluloidgegenstandes. Auf einen Zylinderdorn werden nebeneinander die Zelluloidstreifen, die Streifen aus Stahl wieder die solcher aus Zelluloid usw. nebeneinandergelegt. Das Gewebe wird mit einer Zelluloidplatte bedeckt und gepreßt, worauf man mittels durch die Zelluloidstreifen schneidet. Man erhält so Stahlstreifen, die völlig mit Zelluloid umhüllt sind. Sorgt man dafür, daß eine Verbindung zwischen den Stahlstreifen und dem Zelluloid nicht stattfindet, und zieht die Streifen nach dem Pressen heraus, dann ergeben sich Hohlkörper. H.

Britisches Patent Nr. 9261/1911. Julius Starkhammer in Cronstadt. Herstellung einer plastischen Masse aus einer Kautschukmasse. Der neue Masse wird aus fester oder dünnflüssiger Gelatine mit oder ohne Glyzerin oder Glykolen, Glycerinfettsäure, Teer, Holzteer, Holzpech u. dgl. Ölen, Fetten, Harzen, Terpentin oder dergl. und (oder) Kautschuk hergestellt und das Mischgebilde dann unter Kampfer und so wenig Wasser angesetzt, daß eine teigartige Masse entsteht, die weiterhin dann die Masse vor dem Kampferzusatz. K.

Britisches Patent Nr. 11 383 v. J. 1911. (Amerik. Pat. Nr. 1010770). Gaston Rung in Paris. Lampe für Vulkanisierapparate. In einem gemeinsamen Gefäß 1 sind mehrere Lampen 2 & 6 dreiangeordnet. Von diesen nimmt eine den größten Teil des Gefäßes 1 ein, während die Lampen 2 im wesentlichen aus einem Rohr 3 bestehen, in dem sich der Docht 4 befindet. Dementsprechend ist die Bedienung der drei Lampen sehr verschieden. Bei der Benutzung des Lampe zur Erhitzung eines Vulkanisierapparates werden sämtliche Lampen entzündet, wodurch das Agglomerat in kurzer Zeit auf die erforderliche Temperatur erhitzt wird. Die Brennstoffbehälter der Lampen 2 sind direkt betrieben, und nach Erreichung der richtigen Temperatur der Brennstoff verbraucht ist so daß die Lampen erlöschen. Die nunmehr allein weiter brennende Hauptlampe genügt als die Vulkanisiertemperatur aufrecht zu erhalten. Indessen kann sie also höhere Erhitzung nicht bewirken. H.



Britisches Patent Nr. 1[illegible] v. 1911. Fritz Feuchtwanger in Zürich. Gewinnung von Kautschuk aus dem Milchsaft durch Erhitzen. Man läßt den flüssigen Milchsaft auf die äußere Oberfläche eines in einem Kanal rotierenden Trommel fließen und leitet in diesen Kanal trockene Luft oder Rauch oder ein Gemisch beider in der zur Drehrichtung der Trommel entgegengesetzten Richtung ein, so daß die Gummimasse getrocknet wird, worauf sie von der Trommel abgenommen wird. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1011759. Louis Charles Alexandre de Clercq in Paris. Regenerierung von Kautschukabfällen. Die vulkanisierten Abfälle werden zerkleinert und bei 130° C der gleichzeitigen Einwirkung von Terpentin- und Naphthalinspiritus unterworfen. Die erhaltene Gummilösung wird bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und dann der Gummi daraus mit Alkohol oder Aceton gefällt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1015030. Walter Henry Weil in Underwood in New York. Plastische Masse. Die Masse besteht aus einer plastischen Substanz (Kautschuk) mit einer Einlage von Metallgewebe. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1015426. George S. Dunlap in Friedens (Kansas). Verfahren zur Herstellung von [illegible] und wasserfeuerfester Körper. Man mischt Kohlenton, Kieselsäure, Sand und Rohpetroleum, kneet die Mischung und erhitzt zur zwecks Entfernung der flüchtigen Bestandteile und Brennen des Kaolins und Sandes, bis eine glänzende Oberfläche erzielt ist. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1015468. Nicholas F. Avery in Brooklyn (Massachusetts). Masse. Einen Ledersatz erhält man durch Mischen von Kautschuk, Kreide, Glycerin, Teer oder Pech, Schwefel und Lederabfällen. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen im Jahre 1911 und den Vorjahren. (Schluß.)

Statistische Nummer 506. Hornmasse, mit Ausnahme von Zelluloid, oder Ähnliches Stoffen überzogen (z. B. Pegamoid).

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	83	82	14
	Wert	dd	dd	20
Davon aus				
Großbritannien	Dz.	47	39	43
	Wert		17	10
Ausfuhr im ganzen	Dz.	290	272	274
	Wert	111	94	113
Davon nach				
Belgien	Dz.		72	79
	Wert	—	11	32
Dänemark	Dz.		3	7
	Wert	—	1	3
Finland	Dz.		0	24
	Wert	—	d	14
Frankreich	Dz.		41	36
	Wert	—	12	14
Großbritannien	Dz.		24	24
	Wert		11	d
Österreich-Ungarn	Dz.	21	20	22
	Wert		14	d
Schweden	Dz.	48	21	11
	Wert	—	9	d

Linoleum

Statistische Nummer 505a. Fußbodenbelag aus Linoleum oder Ähnlichem Stoffen, im Stück als Meterware oder zugeschnitten, und mit Unterlagen aus grobem Gewebe oder anderen Stoffen in der Masse einfarbig, unbedruckt.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	271	433	261
	Wert	11	21	13
Davon aus				
Großbritannien	Dz.	264	404	250
	Wert		21	13
			47055	16513
Ausfuhr im ganzen	Dz.	43834	2711	1461
	Wert	4654		
Davon nach				
Belgien	Dz.		1263	1091
	Wert		72	46
Dänemark	Dz.	3532	3336	2931
	Wert		171	151
Finland	Dz.		270	290
	Wert		11	12
Frankreich	Dz.		917	791
	Wert		44	47
Großbritannien	Dz.	4156	4777	2649
	Wert		224	133
Niederlande	Dz.	3431	4494	2114
	Wert		171	107
Österreich-Ungarn	Dz.	2229	1974	2497
	Wert		110	101
Rumänien	Dz.		271	200
	Wert		14	11
Schweden	Dz.		692	752
	Wert		38	44
Schweiz	Dz.	2934	3320	2516
	Wert		219	150
Spanien	Dz.		374	314
	Wert		21	14
Türkei in Europa	Dz.		1004	1141
	Wert		12	44
China	Dz.		244	204
	Wert		12	10
Japan	Dz.	1177	2001	2200
	Wert		111	111
Argentinien	Dz.		444	14
	Wert		13	1
Chile	Dz.		344	13
	Wert		14	1
Brasilien	Dz.		304	76
	Wert		14	4
Kanada	Dz.		111	—
	Wert		44	—
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	1966	810	3044
	Wert	21676	1271	317

Digitized by Google

Statistische Nummer 505b. Fußbodenbelag aus Linoleum usw. selbst in Stellen, im Stück oder Meterware oder abgepaßt aus mit Unterlagen aus gewebe Gewebeimitationen oder anderen Stoffen. In 5 1 Stunde (einseitig, Sedinski)

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	155	480	280
	Wert	15	25	20
Davon aus Großbritannien	Dz	10	460	347
	Wert		20	20
Ausfuhr im ganzen	Dz	14013	17885	15172
	Wert	1010	1266	810
Davon nach Belgien	Dz.		1025	475
	Wert		65	55
Dänemark	Dz.		570	1035
	Wert		45	52
Finnland	Dz		591	837
	Wert		36	10
Frankreich	Dz	10 5	1105	325
	Wert		55	26
Großbritannien	Dz.		52	13
	Wert		5	5
Niederlande	Dz.	3434	5344	3015
	Wert		361	180
Norwegen	Dz		341	250
	Wert		23	10
Österreich-Ungarn	Dz.	—	1529	1729
	Wert		149	173
Schweden	Dz.	2098	3081	915
	Wert		205	51
Schweiz	Dz.	1334	1703	1596
	Wert		157	132
Argentinien	Dz.	—	155	225
	Wert		11	15
Brasilien	Dz.	—	125	183
	Wert		10	5
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	—	1006	860
	Wert		67	10

Statistische Nummer 505. Fußbodenbelag aus Linoleum usw. selbst in Stellen im Stück oder Meterware oder abgepaßt aus mit Unterlagen aus gewebe Gewebeimitationen usw. anderer Stoffen, in der Masse meßbarmäßig (z. B. eingelegter [Mosaik- Gemälde [Linoleum] aus Sedinski.

	Maßstab	1910	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	109	203	101
	Wert	5	15	0
Davon aus Großbritannien	Dz.		23	55
	Wert		2	0
Ausfuhr im ganzen	Dz.	86711	91986	84959
	Wert	8009	8970	8296
Davon nach Belgien	Dz	6100	5172	6289
	Wert		577	511
Dänemark	Dz.	6210	5004	8010
	Wert		436	383
Finnland	Dz	5065	5110	6196
	Wert		509	232
Frankreich	Dz.	8062	5940	6903
	Wert		528	150
Großbritannien	Dz.	8980	8212	5665
	Wert		568	600
Niederlande	Dz.	7612	5069	15110
	Wert		184	739
Norwegen	Dz.	4002	6017	2387
	Wert		261	130
Österreich-Ungarn	Dz.	6000	5152	5237
	Wert		363	525
Portugal	Dz.		236	198
	Wert		15	15
Rumänien	Dz.		573	148
	Wert		15	15
Russisch-Asien	Dz.		2	145
	Wert		0	11
Schweden	Dz.	8002	10010	11225
	Wert		651	813
Schweiz	Dz.	17297	20188	15023
	Wert		1015	1124
Spanien	Dz.		320	210
	Wert		10	15
Türkei in Europa	Dz		102	160
	Wert		11	11
Britisch-Südafrika	Dz.		34	176
	Wert	—	2	13
Japan	Dz.		556	852
	Wert		34	55
Argentinien	Dz		855	225
	Wert		11	10
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	8109	6436	11022
	Wert		515	515
Australischer Bund	Dz.		333	820
	Wert		28	30

Statistische Nummer 510. Teppiche, Läufer usw. und dergleichen aus Linoleum oder Stellstoffen

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz	24	10	0
	Wert	2	0	5
Davon aus Frankreich	Dz.	15	—	—
	Wert		—	—
Ausfuhr im ganzen	Dz.	5115	3688	5201
	Wert	555	445	198
Davon nach Belgien	Dz		527	510
	Wert		57	61
Frankreich	Dz.		184	148
	Wert		21	12
Niederlande	Dz.		287	524
	Wert		30	26
Österreich-Ungarn	Dz		136	136
	Wert		26	8
Schweiz	Dz.	738	809	576
	Wert		6	53
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz	2193	2935	3420
	Wert		354	20

Kunstleder usw.

Statistische Nummer 551. Kunstleder [Leder oder teilweise aus Lederabfällen zusammengesetzt].

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz	237	72	15
	Wert	55	8	2
Davon aus Frankreich	Dz	15	25	05
	Wert		2	2
Ausfuhr im ganzen	Dz	906	1041	0146
	Wert	150	160	11
Davon nach Belgien	Dz.		55	511
	Wert		5	22
Dänemark	Dz		55	51
	Wert		8	5
Frankreich	Dz		1[illegible]	2
	Wert		21	
Großbritannien	Dz.		12	50
	Wert		2	15
Niederlande	Dz.		139	151
	Wert		10	15
Norwegen	Dz		12	55
	Wert		5	1
Österreich-Ungarn	Dz		10	15
	Wert		15	1
Schweden	Dz		50	11
	Wert		4	1
Schweiz	Dz.	321	155	108
	Wert		17	01
Türkei in Asien	Dz		55	37
	Wert		1	5
Argentinien	Dz		305	315
	Wert		10	31
Australischer Bund	Dz.		7	11
	Wert		1	1

Digitized by Google

Kunstoell (Kunsta).
Statistische Nummer 923. Kunstoell (Kunsta) aus Zubereitungen aus Kunstoell ohne Gemenge.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	53097	11653	28373
	Wert	8184	2009	1610
Davon aus				
Dänemark	Dz.	10129	6710	110
	Wert		343	5
Frankreich	Dz.	20700	21061	15423
	Wert		1265	771
Großbritannien	Dz.		649	650
	Wert		36	33
Niederlande	Dz.		284	234
	Wert		16	13
Oesterreich-Ungarn	Dz.		71	280
	Wert		1	14
Argentinien	Dz.	3600	11968	11231
	Wert		716	560
Ausfuhr im ganzen	Dz.	16130	8187	2530
	Wert	1994	368	127
Davon nach				
Großbritannien	Dz.	965	264	173
	Wert		16	8
Niederlande	Dz.		121	139
	Wert		7	7
Italien	Dz.		1195	1160
	Wert		23	63
Schweden	Dz.		117	235
	Wert		2	11
Schweiz	Dz.		198	172
	Wert		12	9
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	3210	6746	251
	Wert		226	10

Kautschukersatzstoffe.
Statistische Nummer 40a. Guttapercha (Fallita) und andere Kautschukersatzstoffe.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	8001	7001	6138
	Wert	862	744	610
Davon aus				
Frankreich	Dz.	6763	6886	5946
	Wert		588	546
Großbritannien	Dz.	1010	1246	1016
	Wert		166	111
Rußland in Europa	Dz.		6	30
	Wert		0	10
Britisch-Indien	Dz.		60	157
	Wert		0	10
Ausfuhr im ganzen	Dz.	1936	1256	1877
	Wert	106	160	161
Davon nach				
Belgien	Dz.		110	154
	Wert		0	16
Großbritannien	Dz.		23	287
	Wert		0	20
Oesterreich-Ungarn	Dz.	849	629	977
	Wert		76	81
Rußland in Europa	Dz.		55	80
	Wert		0	0
Schweden	Dz.		100	63
	Wert		6	0
Japan	Dz.	170	37	6
	Wert		0	1

Künstliche Riechstoffe.
Statistische Nummer 351. Vanillin, Hemarin, Heliotropin und sonstige künstliche Riechstoffe.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	173	170	101
	Wert	336	348	310
Davon aus				
Frankreich	Dz.	47	39	43
	Wert		76	82
Großbritannien	Dz.		6	6
	Wert		6	6
Niederlande	Dz.		28	20
	Wert		84	80
Oesterreich-Ungarn	Dz.		10	12
	Wert		23	24
Rußland in Europa	Dz.		13	10
	Wert		29	37
Schweiz	Dz.	66	76	66
	Wert		148	106
Ausfuhr im ganzen	Dz.	6620	1270	6171
	Wert	6097	6176	6158
Davon nach				
Belgien	Dz.		40	36
	Wert		55	36
Dänemark	Dz.		38	26
	Wert		46	26
Frankreich	Dz.	810	327	176
	Wert		666	617
Großbritannien	Dz.	791	1129	841
	Wert		1357	799
Italien	Dz.	6	111	85
	Wert		133	34
Niederlande	Dz.	158	166	71
	Wert		126	71
Norwegen	Dz.		16	12
	Wert		10	10
Oesterreich-Ungarn	Dz.	179	163	189
	Wert		140	154
Rußland in Europa	Dz.	206	217	146
	Wert		263	164
Schweden	Dz.		73	71
	Wert		80	61
Schweiz	Dz.	166	153	140
	Wert		134	139
Spanien	Dz.	170	110	103
	Wert		186	162
Türkei in Europa	Dz.		47	29
	Wert		56	29
Türkei in Asien	Dz.		13	3
	Wert		10	3
Japan	Dz.	442	402	199
	Wert		483	140
China	Dz.		10	80
	Wert		10	80
Hongkong	Dz.		36	63
	Wert		43	53
Britisch-Indien	Dz.		68	81
	Wert		60	61
Niederländisch-Indien	Dz.		20	16
	Wert		24	13
Siam	Dz.		33	16
	Wert		36	10
Argentinien	Dz.		36	33
	Wert		16	33
Chile	Dz.		6	16
	Wert		7	13
Uruguay	Dz.		10	6
	Wert		12	0
Brasilien	Dz.		86	16
	Wert		30	10
Mexiko	Dz.		60	26
	Wert		39	26
Kuba	Dz.		11	0
	Wert		13	0
Kanada	Dz.		11	16
	Wert		13	10
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	1321	866	1601
	Wert		937	1612
Australischer Bund	Dz.		16	16
	Wert		10	13

J. B.

Spiritus-Monopol. In der badischen Ersten Kammer wies Kommerzienrat Engelhard, der Präsident der Mannheimer Handelskammer, auf das „wirtschaftliche Monstrum" hin, daß die Spirituszentrale von den Großabnehmern einen viel höheren Preis sich zahlen lasse als im Kleinverkauf für Spiritus gleicher Qualität. Im Großbezug kostet Spiritus frei Mannheim pro Liter 62,86 Pfennig, im Detail Buschenweiser Verkauf nur 35 Pfg., wobei noch 6 Pfg. für die Kosten der Faschenaufertigung und für den Verdienst des Kleinhändlers inbegriffen sind, ein Zustand, der nur durch das Privatmonopol der Spirituszentrale möglich geworden ist, aber beim Staatsmonopol nicht möglich wäre. Nicht minder auffallend ist die Benachteiligung der deutschen Industrie beim Spirituseinbezug gegenüber dem Ausland. Die deutsche Industrie muß 70 Mk. für reinen Spiritus zahlen, während der Weltmarktpreis für das Ausland nur 50 Mark beträgt. Sogar für denaturierten Spiritus muß die deutsche Industrie erheblich mehr (55—60 Mk.) zahlen. Die deutsche Kunstseidenindustrie ist infolge dieses Zustandes schon völlig konkurrenzunfähig gegenüber dem Ausland geworden. Die große Kunstseide-

fabrik Kalterbach bei Frankfurt a. M., die noch vor 3 Jahren 4 Proz. Dividende zahlte, dieses im letzten Jahre dividendenlos; denn sie kann bei dem großen Unterschied zwischen den Inland- und Auslandspreisen einen reinen Spiritus rendieren nur noch vergällten Spiritus benutzen, den die Gattin mürbe macht und auch die Farbe ungünstig beeinflußt. Mitgedeutet werden die hochwertigen Qualitäten der Kunstseide heute auch in Deutschland, anderen in Rußland und vor allem in Belgien hergestellt. Die Manufacture Lyonnaise de Zelluloidfabrik die wegen der Unrentabilität Kunstseide aus noch in kleinen Mengen im Nitrierbetrieb herstellt, steht im Begriff, eine Kunstseidenfabrik größten Umfanges in Rußland zu errichten. Auch die Schweiz hat den Vorteil aus dem jetzigen, für die deutsche Industrie so nachteiligen Zustand. Auch dadurch ist die deutsche Industrie geschädigt, daß sie Abfallprodukte zur Spirituserzeugung nicht verwenden darf. In Schweden kann die Zellstoffindustrie aus ihrem Ablauge Spiritus gewinnen. Die Zellstofffabrik Waldhof bei Mannheim muß jährlich Millionen Liter wertvollen Ablauge unterwandt in den Rhein fließen lassen, obwohl direkt aus ihr eine deutsche pharmazeutischer Produkte außerordentlich antiseptische Kaspphäre des Spiritus entzieht. Abhilfe wäre zu schaffen, wenn die reine Spiritus für industrielle Zwecke dieselben Vergünstigungen gewährt wie der vergällte Spiritus, oder wenn man der Industrie gestattete, den Spiritus für ihren Bedarf selbst herzustellen. Der heutige Zustand zwingt außerdem jeden Chemiker, wenn ganz gewissenhaft auf die Frage zu merken, wie man zum Spiritus kommt. Zum Teil ist er schon gelungen, zum andern Teil wird es gelingen. Die Spirituszentrale mögt bedenken, ob das im Interesse der deutschen Brennereigewerbe liegt. Die Regierung möge dem Angeb. nachprüfen und, wenn sie sich als richtig erweist, der Spiritus verarbeitenden Industrie dasselbe Interesse entgegenbringen mit den Brennereien. Auch Technikum Bonn und der Technischen Hochschule unterstützte die Ausführungen des Vortragenden als zutreffend. Es ist eine große Abwanderung der Spiritus verwendenden Industrie, die das Ausland zu Hindern wenn die Kosten der Alkohols immer mehr steigen. Erbittet die Regierung, besonders dessen hinzuweisen, daß die Spiritus verarbeitende Industrie dieselben Vorteile erhält wie die anderer Länder, wie durch Steuerartikel, oder durch ein Staatsmonopol, bei welch letzteren an die Stelle der jetzigen ständigen Beunruhigung ein bester Zustand treten würde.

Gegen die Spiritus-Zentrale. In Berlin tagte eine Versammlung der Deutschen Kunstleder-, Zelluloid- und Kunstseidenindustrien, vertreten durch 15 Firmen, einstimmig mit daher Zeitung am Vorabend von Spiritus als Rohmaterial für gewerbliche Zwecke interessiert. Nach Wahl der Direktoren Dr. Bottler-Julich zum Vorsitzenden wurde in eingehender Beratung einmütig festgestellt, daß die im Reichstag vorliegende Entwurf zur Änderung des Branntweinsteuergesetzes dieser ungünstigen dem heute in Anhang der abwaltenden Machtstellung der Spirituszentrale ungeachtet gegenseitiger Vereinbarungen von seiten der Regierung lediglich zu einer weiteren Bindung des Verbrauchs führen würde, die die obengenannten Industrien in keiner Art zu tragen vermögen. Schon unter den jetzigen Verhältnissen erleiden die nach dem Alkoholverfahren derstellende Kunstseiden-industrie gegenüber dem heutigen Weltmarktpreis von 32,35 für Spirit und dem Preis der deutschen Spirituszentrale von 74 Mk. (Partial Köln) mit ungefähr 35 bis 30 Proz. höheren Erzeugungskosten. Unter solchen Umständen sei nicht nur ein Wettbewerb mit dem Ausland nicht mehr möglich, sondern einer Teil des Inlandmarktes vermöge diese Industrie nur noch dadurch zu halten, daß sie unter dem Selbstkostenpreis verkauft. Dazu kommt, daß die deutschen Erzeugnisse ebendrein noch durch einen gänzlich ungerechtfertigten Eingangszoll von 30 Mk. geschützt sind, während das Ausland Eingangszoll die zu stellenweise 900 Mk. angerechnet hat. Ähnlich verhält es sich mit den anderen genannten Industrien. Die Versammlung nahm eine Gruppe von den Mitgliedern, die auf dem Wege einer Eingabe an Bundesrat und Reichstag die Forderung stellt, Verhältnisse zu schaffen, die die angegebenen Industrien wettbewerbsfähig mit dem Ausland erhalten und ihren völligen Untergang verhindern. Hierzu seien vier Wege möglich: 1. den Einfuhrzoll für ausländischen Branntwein zu technischen Zwecken wesentlich zu erniedrigen, denn dem Bundesrat die Befugnis zu geben (normal bei Spirituseingang im Inland), den Nachzollsatz entweder zu erhöhen oder ganz aufzuheben; 2. den gewerblichen Verbrauchern von Spiritus zu gestatten, den für die eigenen technischen Zwecken benötigten Spiritus unter Erlassung der Bindungsvorschläge selbst herzustellen; 3. Beseitigung der Bestimmungen über den Durchschnittsverbrauch, Überbrand und die Vergällungspflicht, wodurch im wesentlichen die alles beherrschende Stellung der Spirituszentrale, die jetzt einseitig und rücksichtslos die Preise diktiert, ermöglicht werden ist, und endlich 4. die Beseitigung der unnatürlichen Unterschiedung zwischen unvollständig und vollständig vergällten Spiritus hinsichtlich der Rückvergütung.

British Glanzstoff Manufacturing Co. Ltd. Der Abschluß, der sich infolge der Verlegung des Geschäftsjahres nun über sechs Monate erstreckt, ergibt einen Gewinn von £ 2894, der dazu dient, den während der Bauzeit entstandenen Verlust von £ 873d auf £ 6836 abzubauen. Zum ersten Mal war die ganze Anlage in vollem Betrieb, die Bleichtungen von Auflösung des Viskosepermanent und mit Anfang des laufenden Jahres in Betrieb. Die Nachfrage nach Kunstseide in England ist groß und rasche beständig. Die Beteiligung in den Erwerb der Viskose erfahrene ist mit der Muttergesellschaft so geregelt, daß sie in einem bestimmten Verhältnis an dem erzielten Gewinn teilnimmt. Von der für die Fabrikation der Viskose-Herstellung beabsichtigten Ausgabe von 50 000 Pfund konnte abgesehen werden, da die Mittel erhielt zu günstigen Bedingungen reichlich aufgebracht werden.

Linoleumfabrik Maxfeldhausen. Die Vergrößerung der Anlagen dann im Bericht gemäß Da Schließung, jedoch dauerte die Nacht nicht so lange, wie man, da und die vollständige Fertigstellung bis zum den Herbst verzögerte. Das Berichtsjahr brachte trotz zu einer vorübergehende Heftige Abschwächung der hohen Lohnpreise. Jute stieg um 1 Prozentsteigerung. Nach 169844 Mk. (L. V. 1 dP Mk.) Abschreibungen verblieb ein Reingewinn von 190182 Mk. (gleich Mk. wurde 40011 Mk. (30 d Mk.) zu Rücklagen, 12000 Mk. (wie L. V.) zu Tantiemen und 4 zur Gratifikationen und 13 171 Mk. (72 d Mk.) zum Vortrag auf neue Rechnung verwendet wurden. Eine Dividende gelangt somit nicht zu Ausschüttung nicht zur Verteilung. Die Bilanz verzeichnet 1171491 Mk. Tantiem, Darlehen und Kreditoren (L. V. 4472 d Mk.) Tratten und Akzeptoren, andrerseits 7 619 Mk. (10914 Mk.) Kassa und Wechsel 816 34 Mk. (6865 4 Mk.) Debitoren und 1 31 251 Mk. (1 368 70 Mk.) Waren. Das Delcrederekonto steht mit 10200 (10000) Mk. zu Buch. Das das neue Jahr wird unter aus den Verhältnissen durch Steigerung der Produktion eine günstigere Entwicklung erwartet.

Vom Berliner Platz. (Nachdruck verboten.) Neben dem Verband der Linoleumfabrikanten dieses auch in den neuesten Gestaltungen von Verbänden der Drucklinoleum gebildet, die bestimmte Preise und Normen für die Bauten- und Submissionsgeschäfte festlegen und die Mitglieder zur Einhaltung derselben durch Konventionalstrafen zwingen. Diese Bestrebungen, auch den Detailisten einen angemessenen Nutzen zu lassen, werden von den Fabriken und den Großhändlern unterstützt, und Liebe greift die von nicht zum Verbande gehörigen Händlern hin und wieder vorkommen. Die die Folge dadurch unangenehm gemacht, daß diesen Händlern von Kunden Seite mehr Wert gedeutet wird. Das Linoleumgeschäft ist also für Fabriken und Detailisten jetzt auf eine Basis gekommen, die angemessenen Nutzen läßt und nur die Großhändler leiden unter den kleinen, aber von den Gebrauch angebrachten Nutzen. Linoleum ist heute für die meisten Bauten eine Notwendigkeit geworden und der Konsum wird deshalb stetig groß bleiben. Das Geschäft in gedrucktem bedruckten Linoleum wird nur auch von einigen Fabriken gepflegt und bei der Höhe der Preise, der jetzt gegen Linoleum dafür genommen werden muß, ist der Umsatz bereits kleinst geworden. Gemusterte und angemusterte Granitlinoleum, das bei nicht zu hohem Preis Vorteile vor bedruckten Linoleum aufweist, denn trotzdem nicht in das große Geschäft hineingekommen weil der Geschmack der Meisten Mannes, der diesen Artikel in der Hauptsache kauft, eine bunteren Ausmusterung liebt und die einfachen, mehr noch schwarzen Granit und Masermuster nicht mögen. Die Fortschritte der alten Fabriken in der Herstellung von Inlaid Linoleum gemacht haben und fortmachen, sind groß und die deutschen Fabriken liefern in diesem Inlaid-Linoleum ein Fabrikat, das schöner und besser ist als das jetzt aus der deutschen Fabrik. In Anerkennung dieser Umstände ist das Ausmaßgeschäft in deutschen Linoleumfabriken sehr gesichert und gestaltet sich die im Auslande erzielten Preise durch Aufrechterhaltung zum wenn auch nur kleinen Konkurrenzlinoleum mit den englischen und den übrigen kontinentalen Fabriken nicht ungünstig. Obwohl ungünstige Momente in der Höhe der Rohmaterialienpreise, sowie der allgemeinen Produktionskosten vorliegen, wird auch die die kommende Zeit, die welche Auswahl im Inland wie im Ausland erneut und zum Teil noch letzter Abmachungen durch den Verband der deutschen Linoleumfabrikanten getroffen worden sind, infolge der hierdurch erzielten rationellen Preispolitik als befriedigendes Ergebnis erwarten.

Im Laufe des Jahrs sind neue Industrien entstanden, die sich der Wiedergewinnung beim Wiederbeziehung der Jute kaum gestatteten alten Gummi widmen. Die Vorbereitung zur erneuten Verwendung geschieht auf mechanischem Wege vermittelst Zerreißmaschinen, Walzen, Holländern und Mühlen der verschiedensten Art und von gewaltiger Stärke durch Zermahlen zu mehlhaltigen Fülle. Auch die Chemie hat ihren Anteil an dem neuen Arbeitsfeld und erzielt das schon normal erwartete Gummi, freilich in sehr verminderter Güte und Menge wieder zur Stelle. In der Zeit der drückenden Kautschukpreise war das Fabrikat sehr willkommen. So erfreulich es nun ist und für sich ist, wenn ist als schon als wertlos verworfenes Material anderweitig Verwendung gefunden wird, so erblickt doch die Interessenten der Berliner Fabrikate in der Bezeichnung „gummiertes Surrogat und Mischgut“ ernsten Konkurrenzgummi genannt, einen Vorteil für die Artikel der Branche nicht. Man sieht sicherlich mit Bangen, daß angeblich Konsumentenkreise mehr und mehr das allmälig erreichten Billigkeit größeren Wert beilegen als den Verwendung teuerer aber angemessener und leistungsfähiger Rohmaterialien. Die dänische Hinterlassung von Kautschuk und Lumpen ist noch ein kaum nützlichen Schritt weiter gekommen, und ist es geradezu auch keine Notwendigkeit, die Bemühungen und der Erfindung zu beschleunigen, die Kautschuk nicht in allen Qualitäten reichlich erzielt als Ersatzkautschuk wie als Pflanzenzusätze zu haben. Auch die Lumpen mehr umschwenkt Auskam die Pflanzen, die so leicht die Hauptsache von Brasilien aus ankommen. Daher haben nicht auch die Versuche der brasilianischen Regierung durch Importzölle und Steuermaßregeln eine Zurückhaltung der Material und dadurch Preissteigerungen hervorzurufen

Digitized by Google

keinen Erfolg gehabt. Eine erfreuliche Steigerung der Ausfuhr von Kautschuk aus den deutschen Schutzgebieten ist zu konstatieren und nach den Berichten der Kautschukspekulanten in Kamerun ist für den Etat für 1913 soll in wenigen Jahren die Arbeitskraft der dortigen Plantagen eine derartige sein, daß ganz Deutschland damit versorgt werden kann. Was die geschäftlichen Verhältnisse in der Gummibranche auf dem Berliner Platze anlangt, so haben sich die Preise zu einer Balkenwitz ausgewachsen, der aber so leicht nicht wieder Herr werden wird. Es fehlt an jeder Stetigkeit im Rohmarkt, es jedes unerfreulichen Bank ist die Spekulation und an jedem Ende verwenden die Fabrikanten. Es ist anzunehmen, daß ein großer Teil der Abschlüsse die mit bedeutenden Abnehmern, Behörden, Bahnen, Werften usw. getätigt worden sind, nur mit Verlusten für die Lieferanten erfüllt werden können.

Die Kautschukmasse Gr. II findet bei der Herstellung von Drehkörpern und sonstigen Kautschukartikeln immer mehr Eingang. Durch Kombinationen dieser Masse mit Perlmutter hat sich für die Perlmutterknopfindustrie ein günstiges Feld eröffnet, so daß sie in der Lage sind, trotz Neuheiten zu schaffen, die einstweilen gern gekauft werden und nach welchen auch immer sehr große Nachfrage herrscht.

Die Kunstseidenindustrie überschritt Anschließend der Vielseitigkeit ihrer Verwendung alle Voraussetzungen. Bedingt aufs innerste die Industrie z. B. die Webereien, Posamenten- und Bestickbranche, ohne Herstellung nur in einem aber schließlich Verdienst, so verbreitet sich die Industrie in Spezialzweigen bei der Stickerei, ebenso hat sich Mützen. Die anfänglich gehegte Sorge jedoch, die vor Kunstseide eine beträchtliche Einengung der Konsums von natürlichen Seiden für sicher hielt, begann sich mehr und mehr zu zerstreuen, denn große Fabrikationsgebiete wie die Tuchweberei, Gold- und Silberwaren- und Blumenfabrikation, Kunstseide und die Verwendung zu Nähzwecken dürften der Kunstseide wegen ihrer Struktur und ungenügenden Kontrolle verschlossen bleiben.

Die Bunten Zellulose und Zellulosewaren-Industrie hat mit Schwierigkeiten zu kämpfen. Wenn auch die Kohlenstoffhäuser gute Beschäftigung haben, so müssen die Hersteller von Zelluloidwaren doch mit der Preisdifferenz auskommen, weil die Niederschlagung ihren Artikeln zur Zeit nicht günstig ist. Die Fertigfabrikation sind die Herstellungsbranche in erster Linie. Hier hat über die Lockenbinde dieser Platte im großen Kämme, welche kleinere Artikel, wie Agraffen, Haarspangen und Armbänder hergestellt werden, die eben diesen besonderen Nutzen haben. Die ungünstigen Handelsverträge mit Zollerhöhungen haben die Ausfuhr von Luxuskarten, Albumdeckeln, Rahmen und Kasten u. dergl. außerordentlich erschwert, nach einzelnen amerikanischen Staaten überhaupt unmöglich gemacht. In der Stock- und Schirmgriffbranche ist die Mode dem Zelluloid noch nicht wieder günstige geworden. Stapelartikel in weichen Zelluloid werden weiter zum Hals dargestellt und in Zeitlebt dem mit [illegible] der neuen Neuheiten in Neuheiten und neuen Bedürfnisse Effenbein, Horn und Steinerten einige Umsätze erzielen. Dagegen ist das Stockschirm noch mehr in Aufnahme gekommen, wobei Zelluloid ein Patte [illegible] Verwendung findet. Andere Spezialbranchen Lemmen für den Berliner Platz dann in Betracht, während der Rohstoff in anderen Gegenden und Ländern noch vielfache andere Verwendung findet.

Die jahrelanten Klagen hinsichtlich der Lieferung ungenügender Transportmittel, d. h. der meist in Frage kommenden Eisenbahnwaggons für viele Ladungen, über die Erschwerung des Adlertigut gegenüber an Güterverkehr usw. haben endlich den Eisenbahnminister Breitenbach, dem Landeseisenbahnrat eine Vorlage mit Vorschlägen zu Abhilfe der Mißstände zugehen zu lassen. Die Forderung nach einer Erweiterung der Abfertigungsgebühren wird mit der Vorteilen begründet, die der Eisenbahnverwaltung aus der Verwendung der Wagen von höherer Tragfähigkeit erwachsen. Da ist zunächst das Verhältnis zwischen Eigengewicht und Nutzlast günstiger. Die Nutzlast, die in einem Zuge befördert werden kann, ist bei Verwendung von 15 Tonnen und 20 Tonnen Wagen erheblich größer als bei 10 Tonnen-Wagen. Hierzu gesellt sich eine nennenswerte Ersparnis in der Beförderung. Die Wagenlänge des Zuges ist geringer und führt zu einem bedeutenden Ersparnis an Gleislänge. Die bestehenden Bahnanlagen werden durch Einführung schwerer Wagen leistungsfähiger. Die Zahl der Lokomotiven und Bedienung des Verkehrs erforderlichen Wagen wird geringer, was Ersparnisse für Betrieb und Abfertigungsdienst zur Folge hat. Im Hinblick auf diese wirtschaftlichen Vorteile ist die Eisenbahnverwaltung zur Beschaffung von Wagen von höherer Tragfähigkeit (15 und 20 Tonnen) statt wie bisher 10 Tonnen übergegangen.

An den Vorteilen, die sich aus der Verwendung der größeren Wagen ergeben, zu beteiligen ist der Wunsch der Verfrachter. Diese Vorteile der größeren Wagen lassen sich aber nur erzielen, wenn die Wagen ihrer Tragfähigkeit entsprechend auch voll eingeladen werden, ein Umstand, der bei der Forderung nach einer einzelnen Herabsetzung der Abfertigungsgebühren nicht genügend berücksichtigt wird. Bei Beförderung von Gütern der maximal höchsten Tragfähigkeit gibt es nach der jetzigen Tragfähigkeit Mittel, die Verfrachter zur Belastung eines dicken Ingeldigen Wagens mit mehr als 10 Tonnen verzuleiten. Denn der allgemeine Güterverkehr gewährt die billigsten Frachtsätze bei der Ladung von mindestens 10 Tonnen in einem Wagen oder der Frachtsätze für diesen Gewicht.

Nur bei Ausnahmetarifen kann die Frachtermäßigung an die Bedingung des Ausnutzung des Ladegewichtes gebunden werden, so daß in dem Ladegewicht nicht ausgenützt wird — für die aufgegebene Gewichtsmenge nicht der Ausnahme-, sondern der ordentliche Tarif zur Anwendung kommt.

Von diesem Mittel hat die Eisenbahnverwaltung und bereits nach Einführung der 15 Tonnen-Wagen für verschiedene Güter Gebrauch gemacht, namentlich in den meisten Fällen, die an den Sätzen des Ausnahmetarifs [illegible] werden. Die Erwägung, daß die Ausnutzung der Güterwagen mit der Erhöhung der Ladefähigkeit nicht gleichen Schritt [illegible] hier einzusetzen ist der Zweck des geplanten Tarifermäßigung. Es ist nämlich beabsichtigt, für die Ausnutzung des Ladegewichtes eine Prämie in der Weise zu gewähren, daß die Abfertigungsgebühr unter der Bedingung der Ladegewichtsausnutzung ermäßigt wird für offene Wagen um [illegible] Tonnen und [illegible] für offene und bedeckte Wagen um 15 Tonnen um 3 Mark. Von dieser Ermäßigung die 20 Pfg. per Tonne betragen, sollen ausgeschlossen bleiben alle Güter, die an Ausnahmetarifen abgefertigt werden und bei denen die Ausnutzung des Ladegewichts bereits Bedingung der Anwendung des Ausnahmetarifs ist. Zur Vermeidung von starken Rückerstattungen und auf rechte Entfernungen, etwa [illegible] km, die Prämie geringer bemessen werden. Es ist dabei an eine Staffelung etwa in der Weise gedacht, daß bei Entfernungen bis etwa 25 km eine Ermäßigung von 1 Mk. und auf die Entfernungen von etwa 25 bis 50 km von 2 Mk. für die Ausführung des 15 Tonnenwagens (1.40 Mk. und 2.80 Mk. für die Ausführung des 20 Tonnenwagens) gewährt wird. Uebrigens wird den die gebundenen Güter des Rohstofftarifs auch nicht leer ausgehen. Schon jetzt wird die Fracht für die diesem Tarif zugeordneten Güter auf rund Entfernungen — bis 30 km und zum Teil auch darüber hinaus nach dem Spezialtarif III berechnet, weil diese Entfernungen die Sätze des Rohstofftarifs [illegible] würden als an die des Spezialtarifs III [illegible]. Sowohl die Frachtberechnung nach dem Spezialtarif III [illegible] die Güter des Rohstofftarifs daher auch die dem Spezialtarif III gewährte Vergünstigung d. h. die erhalten bei Vorhandensein des Ladegewichts eine Ermäßigung von 1 Mk. und 2 Mk. für den 15 Tonnenwagen und von 1.10 Mk. und 2.20 Mk. für den 20 Tonnenwagen. Aber auch bei den anderen Entfernungsstufen bis 15 km tritt bei Ausnutzung des Ladegewichts eine geringe Ermäßigung für die gebundenen Güter des Rohstofftarifs ein, weil die genannten Sätze des Spezialtarifs III billiger sind. Erst von 30 km aufwärts werden die gebundenen Güter des Rohstofftarifs an der Ermäßigung nicht mehr teil. Der Landeseisenbahnrat ist nun eine gutachtliche Äußerung darüber erbeten und die Ermäßigung der Abfertigungsgebühr für die Ausnutzung des gestellten Wagens von 15 Tonnen und mehr Ladegewicht mit der Mitgabe befürwortet wird, daß

[illegible] Ermäßigung bei Ausnutzung eines Wagens von 10 Tonnen und mehr Ladegewicht [illegible] drei Mark, von 20 Tonnen und mehr Ladegewicht auf vier Mark für den Wagen festgesetzt und [illegible] mehr Entfernungen nach oben gestaffelt wird.

b) [illegible] der Ermäßigung [illegible] Sendungen ausgeschlossen bleiben, die an Ausnahmetarifen abgefertigt werden und bei denen die Ausnutzung des Ladegewichts bereits Bedingung der Anwendung des Ausnahmetarifs ist.

Ueber die Wirkung einer solchen Tarifmaßnahme wird noch mitgeteilt, daß sich nach einer rohen Schätzung die Staatskasse mit einem Einnahmeausfall von nicht mehr als 1½ Millionen Mark belastet. Doch hofft die Staatseisenbahnverwaltung, diesen Ausfall durch erhöhten Betriebsgewinn, den sie durch erwartet, wieder auszugleichen. Wenn man jedoch die Abfertigungsgebühren um 20 Pfg. per Tonne ohne Rücksicht auf die Ausnutzung der Güterwagen [illegible] würde ein jährlicher Ausfall von rund 60 Millionen Mark eintreten, bei Einbeziehung der gebundenen Güter in die Vergünstigung ein Ausfall von jährlich 3 Millionen. Da eine so weitgehende Tarifmaßnahme in Ermangelung des Nachweises eines wirtschaftlichen Bedürfnisses erstmal nicht in Betracht gezogen werden kann, stelle sich die in der Vorlage vorgeschlagene Tarifermäßigung als eine Maßnahme dar, bei der beide Teile, Eisenbahn und Verkehrstreibende, ihren Nutzen finden werden.

Rudzinsky.

Kautschuk-Markt. In der kürzlich abgehaltenen Hauptversammlung des Zentralvereins deutscher Kautschukwaren-Fabrikanten wurde zugestanden, daß die Lage der Kautschukindustrie immer und sehr ungünstig ist. Zwei hervorstechende „Hochkonjunktur" über dem großen Markt entzückten [illegible] die Preise. Die meisten Fabrikanten mußten trotz starker Beschäftigung, ohne Nutzen arbeiten. Daher [illegible] wenigstens die jetzigen Preise [illegible] den Umständen zu halten. Darüber hinaus wollte man Preisbesserung durch Gruppenbildung innerhalb der Kautschukhersteller [illegible]. Weitere Art [illegible] darüber verfolgte bisher noch nicht. Die Kautschukpreise [illegible] in den letzten Jahren sehr heftigen Schwankungen ausgesetzt gewesen. Die Erzeugung der Welt ist dauernd und zwar [illegible] gelegen. Alle Versuche, durch Preisvereinbarungen die Lage günstiger zu gestalten und aber bis jetzt fruchtlos gewesen. Vorteile Dritter hätten [illegible] Kolonialbesitz [illegible] und bessere Preise zu erzielen, [illegible] ergebnislos [illegible]. Die Aussichten für den Kautschukmarkt sind aber an die [illegible] Steigerung der Erzeugung geknüpft, [illegible] ungünstig. Von einer Sachverständigen wurde [illegible] Zeit die zu erwartende Menge Pflanzungskautschuk für den Jahr [illegible] auf etwa 110 000 To-

Digitized by Google

geschätzt. Die gegenwärtige Erzeugung beträgt ungefähr 24000—27000 To. Dazu kommt bei unveränderter Erzeugung noch 70000 To Wildkautschuk. Wenn man demgegenüber mit einem durchaus realistischen jährlichen Zunahme des Verbrauchs der Welt von 5%, rechnet, so werde derselbe im Jahre 19[illegible] auf 107000 To angewachsen sein. Ein Angebot würde dann also viel erheblicher sein, als die Nachfrage, und man müsse für jene Zeit mit einem dahingehenden Preisfall rechnen. Wenn man auch in einigen Stellen der Verarbeiter von Kunstkautschuk annimmt, daß der Verbrauch von Kautschuk demnächst gesteigert werden könne, so bleiben doch die meisten Sachverständigen nicht gerade hoffnungsvoll in die Zukunft. Wirkliche Besserung wird nur von einem lebhaften Zusammenschluß zu erwarten. Was die Herstellung von künstlichem Kautschuk angeht, so rechnet man vorläufig noch nicht mit scharfem Wettbewerb, denn augenblicklich ist die Herstellung des künstlichen Kautschuks noch mit großen Schwierigkeiten und hohen Kosten verbunden. Wenn jedoch noch immer Kautschuk in anfangreichen Mengen in den Markt kommt, so wird ein neuer erheblicher Fall der Preise für alle Kautschuksorten die Folge sein.

Patentlisten.

Deutschland

Anmeldungen.

12o. B. 63384. Verfahren zur Darstellung der Chlorverbindungen gesättigter von olefinischen Kohlenwasserstoffen. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 4. VI. 11

12o. F. 41899. Verfahren zur Darstellung von Erythren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 23. VIII. 11

6a. N. 12248. Maschinenum Prägen von Hefe, Bierwürzen, Blumenblättern u. dgl. — A. Brauer und A. Hahn in Neustadt i. S. — 17. III. 11

22g. A. 21194. Verfahren zur Herstellung von Emulsionen aus Ölen, Harzen, Lacken, Balsamen, Teer, Waschsorten u. dgl., die möglichst rasch zu emulgieren, dagegen nur zu emulgierenden Stoffen sind. — Dr. K. Albert und Dr. L. Hessand in Amöneburg bei Biebrich. — 25. IX. 11

22L. W. 34742. Herstellung einer Schlichte- oder Grundierung aus hochlöslichen pflanzlichen Kohlehydraten durch Behandlung mit Säure. — A. S. White in Chicago. — 23. II. 11

75c. G. 34551. Herstellung von unverbrennlichen dauerhaften Überzügen auf Unterlagen wie Gewebe und Leder. — F. J. Clausen in Walpole. — 4. VI. 11

12o. B. 63106. Darstellung von Isoprenen. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 12. V. 11.

29a. F. 30607. Mit Erweiterung versehene Düse für Kunstseidenspinnmaschinen. — Gebr. Freund in Chemnitz und Oskar Müller in Köln a. Rh. — 2. IX. 10.

38g. C. 21007. Kondensationsmaschine. — The Crane Cond. Sys. Co. in Baltimore. — 21. VIII. 11

39a. B. 60862. Verfahren zur Herstellung fertiger Filmbänder aus einer wässrigen Zelluloselösung, bestehend aus einer Zellulosenatriumxanthogenatlösung. — Dr. Bumdenhorger in Thann-les-Vosges. — 19. XI. 10

39a. B. 11078. Zentrifuge zur Abscheidung von Kautschuk aus kautschukhaltigen Flüssigkeiten. — Empire Cream Separator Co. in Bloomfield, New Jersey. — 31. V. 10.

39b. F. 29133. Darstellung von künstlichem Kautschuk (Zus. zu F. 18390). — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 11. III. 11

29a. L. 32450. Hochfrequenzmaschine mit zwei parallel hintereinander angeordneten Hauptschlüssen, deren Kloppen aus dem einen in das andere Hauptkaum der Hechelwerke unbeschädigt geleitet werden. — C. Oswald Lichtenhan, Chemnitz i. S. — 26. V. 11

29d. H. 54654. Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstseide u. dgl. — E. de Haen, Chemische Fabrik „Lister" Seelze b. Hannover. — 23. VI. 11.

29b. N. 12161. Verfahren zum Bordieren von Seide mittels Seilen mittels. — Naum Gabo, Seidenfabrikant, Krefeld. — 21. I. 11

29b. Sch. 39338. Vorrichtung zum Karbonisieren von Lumpen usw. mit einer in einem feststehenden rotierenden, geschlossenen Karbonisierungstrommel. — Fa. H. Schürp, Vohwinkel-Elberfeld. — 27. IX. 11

29b. V. 10382. Spinndüse zur Herstellung dauerhafter glänzender Fäden, Bänder usw. aus Viskose. — Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. Kelsterbach b. Frankfurt a. M. — 9. X. 11

Erteilungen

29a. 247027. Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide, bei welcher die Fadenbilder gruppenweise auf Hilfsverteilern angeordnet sind. — Maurice Denis, Mons, Belg. — 15. XII. 09

39b. 217734. Verfahren zur Umwandlung von Kopalen in eine dem natürlichen Bernstein ähnliche Masse. — Frau Anna Spitzer, Wien. — 22. VI. 11. Priorität aus der Anmeldung in Österreich vom 30. VI. 10 anerkannt.

39b. 248012. Pressen zum Ausziehen von Leder und Ähnlichem zwischen Stoffen, auf der die dreiteilig durch Schneiden um eine unter dem Stanzkloß liegende Achse in eine dünne Stellung geführt wird. — United Shoe Machinery Company, Patterson und Boston, V. St. A. — 28. III. 10

39b. 248055. Verfahren zum Kennzeichnen und Schwerermachen von Hohlkörpern aus Hohlzapfen. Zus. z. Pat. 247494. — Grubenholzimprägnierung, G. m. b. H., Berlin. — 14. XII. 11

39b. 247357. Verfahren zur Reinigung und Entfärbung von mit Salpetersäure vorbehandeltem Rohkautschuk. (Zus. zu Pat. 237017.) — J. Schlichter & Co. in Hamburg. — 17. I. 1909.

75b. 247177. Herstellung von künstlichen Blumen, Blättern etc. B. Rosenfeld und A. Bonel in Fiesole. — 28. VI. 11

79c. 247178. Pfeifen aus Kunstkorkmasse. — Otto Wunderlich in Dresden. — 11. IX. 11

Gebrauchsmuster

49a. 504890. Vorrichtung zur Windungsmessung bei Bandeisen für Walzwerke, Kalander u. dgl. — Neumann & Esser, Hamburg. — 26. IV. 12

Belgien.

238912. Verbesserte Vorrichtungen zur Gewinnung von Kautschuk aus Gummi aus Pflanzen, Rinden, Fasern u. dgl. — Vim-Rub General Rubber Trust Co. in London. 10. IX. 11

240394. Wärmeisolierungen. — F. Perrin in Lyon. — 30. XI. 11

241111. Wiedergewinnung der lösungsmittel der Zelluloseester. — A. Wedl in Danzig. — 24. XI. 11

241242. Herstellung von Erythren. — Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. — 9. XII. 11

241260. Herstellung neuer Zellulose-Ester und ihrer Umwandlungsprodukte. — H. Dreyfus in Basel. — 9. XII. 11

241261. Herstellung von nicht entflammbarem und unentflammbarem Zelluloid sowie von Zelluloseesterlösungen und daraus hergestellten Stoffen und Gegenständen. — H. Dreyfus in Basel. — 9. XII. 11

241252. Herstellung von unentflammbarem Zelluloid und plastischen Massen. — H. Dreyfus in Basel. — 9. XII. 11

241325. Herstellung von plastischem Kautschuk. — F. Lehrell in Villeurbanne und R. Dangeuge in Lyon. — 13. XII. 11

241341. Apparat zum Nitrieren von Baumwolle zwecks Herstellung künstlicher Seide. — G. Fayt in Lembeqeles Hal. — 12. XII. 11

241438. Umwandlung von altem Kautschuk in ein technisch verwendbares Produkt. — H. Chardell in Paris. — 16. XII. 11

241649. Herstellung einer Kupferoxydammoniakhaltigen Lösung zur Gewinnung von Fäden und anderen Produkten. — K. de Haen, Chemische Fabrik Lister Seelze bei Hannover. — 23. XII. 11

241914. Herstellung einer glänzenden Masse aus Milchkleber. — J. J. Grimbert in Boulogne-sur-Seine. — 2. I. 12

241976. Herstellung von Zellulosekörpern mittels Alkylendiamine. — W. Traube in Berlin. — 5. I. 12

242001. Herstellung von Erythren und Isoprenen. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. — 9. I. 12.

242003. Imprägnierung von Holz. — C. S. Smith in Berkeley Cal. — 10. I. 12

242203. Verbesserte Herstellung von synthetischem Kautschuk. — A. Holmes in London. — 19. I. 12

242994. Darstellung von Diolefinen. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 10. II. 12.

243142. Zellulosevulkanisate und ihre Herstellung. — G. Keller in London. — 16. II. 12

243387. Spinnkopf zur Herstellung künstlicher Fäden aus Zellulose. — Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G. in Elberfeld. — 11. XII. 11.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Eichwald, Chemiker, München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Lossen kgl. Hofbuchdruckerei in München

Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Ledar und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Trebitz), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. B. Brunnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Dittmar (Graz), Direktor Dr. Karl Eisenreich (Helfenberg Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Dipl. Ingenieur M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg. Rat Professor Dr. Hagelen (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. E. W. Hürlimann (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jungen (Pawlowski-Posnań), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klale (Prag), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf N. Luxburg (Stettin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hirnau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Viewegh (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Melburn, N. J.)

und anderen Sachfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15 Juni 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich [illegible] Bezugspr. [illegible] Deutsche Reich [illegible] Oesterreich [illegible] M. [illegible] Ausland [illegible] Einzelnummer 40 Pfg. Einzelpreis [illegible] Zusend. [illegible] Buchhandlung [illegible] München [illegible] Anzeigen [illegible] Lehmanns Verlag, München [illegible] | 2. Jahrgang Nr. 12

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Die Bearbeitung von gegerbtem Leder mit Nitrozellulose.

Deutsch bearbeitet von Hans Störmer

Die nachfolgenden Angaben sind, wie die eines früheren Artikels, mit gütiger Erlaubnis des Verfassers dem Werke von E. Ch. Worden „Nitrocellulose Industry" 2 Bände London, Constable & Co. Ltd., 1911, entnommen. Das Aufstreichen von Nitrozellulose enthaltenden Anstrichmassen auf gegerbtem Nutzleder hat zwei verschiedene Zwecke:

1. dünn gespaltenes Leder ansehnlicher und dauerhafter zu machen
2. Lackleder und Glanzleder herzustellen.

Leder wird zwei- oder dreifach gespalten; man unterscheidet im letzteren Falle: das oberste Stück oder die Fleischseite, der äußere, die Narbenseite bildenden Schnitt, der am dünnsten ist und daher der geringsten Wert repräsentiert, mittlerer das zwischen der Narben- und Fleischseite liegende Mittelstück, das seiner Stärke und anderer Vorzüge wegen weitaus am wertvollsten ist. Diese drei Schnitte müssen verschieden behandelt werden.

1. Ueberzug der äußeren Narbenseite. Man färbt das Stück mit Anilinfarbe, trocknet bei niedriger Temperatur und bleitet es nach der Abkühlung durch Anhalten oder Beschweren mit Gewichten auf einem genügend großen Tisch eben, so daß die innere („falsche") Seite nach oben liegt. Diese bestreicht man mit einer Masse, die etwa folgendermaßen zusammengesetzt ist:

Pyroxylin	168	Gramm
Käuflicher Holzgeist 97%	1120	„
Amylacetat	1064	„
Rizinusöl	112	„
Benzin von 62° Bé	1120	„

Käufliches Feuerlöl, bis die Masse 4,5 l mißt.

Man trocknet das Stück über Dampfröhren bei mäßiger Temperatur, bis das Lösungsmittel ganz verflüchtigt ist, und bestreicht hierauf ebenso die andere („rechte") Seite mit einer ähnlichen Masse:

Pyroxylin	112	Gramm
Holzgeist, 97%	1820	„
Amylazetat	700	„
Benzin von 71° Bé	840	

Käufliches Feuerlöl, bis die Masse 4,5 l mißt.

Soll höher Glanz erzielt werden, so kann man hierzu 100—300 Gramm Leinöl zusetzen, und falls der Geruch von Marokkoleder nachgeahmt werden soll, eine Kleinigkeit Birkenöl. Für 10 qm braucht man auf der linken Seite etwas über 1 l, auf der äußeren Seite etwas mehr als 1½ l Anstrichmasse. Nach dem Trocknen kann man, wenn es wünschenswert ist, kalandern und die Außenseite ölen. Erweist wird die so behandelte Leder namentlich zu biegsamen Beschlägen, und falls es Kalb-, Schaf- oder Ziegenleder ist, auch zu Schwimmhäutern zu Hüten, die dann den Vorteil haben, nicht abzulehnen.

2. Ueberzug der Fleischseite. Das Verfahren ist dem vorher beschriebenen ganz ähnlich, nur muß, weil die Fleischseite dicker und poröser ist, mehr Anstrichmasse verwendet werden. Das derart präparierte Leder findet Verwendung für billigere Wagenplanen und dergleichen Zwecke. Bei dieser Gelegenheit sei ein damit verwandtes Verfahren erwähnt. M. Plenke (Engl. Pat. Nr. 9404 1902) kittet mittels Anstrichmasse eine Narbenseite und eine Fleischseite aufeinander, um so einen Ersatz für die teuren und sehr begehrten Mittelstücke zu schaffen. Die Fleischseite wird mit einem Gemisch von Pyroxylin und Leinöl bestrichen, die Narbenseite mit einer Pyroxylinmasse, die nicht zu viel Leinöl enthält, worauf man die beiden Stücke mit den Anstrichseiten aufeinanderpreßt. Anstatt mit einer Fleischseite kann man die Narbenseite auch mit Zeug zusammenkitten und erhält so eine besseren Unterlage für künstliches Lackleder als mit Zeug allein.

3. Unbrennen der Mittelstücken. Das Leder wird zuerst eingeweicht, um die vom Gerben noch zurückgebliebenen Salze völlig zu entfernen, dann auf Trockenrahmen zugespannt und bis zum Anstrich in einem geheizten Trockenraum aufbewahrt, damit es aus der Atmosphäre keine Feuchtigkeit, die das Festhaften der aufgetragenen Masse stets beeinträchtigt, aufnimmt. Oft wird auch die während des Spaltens zurückgebliebene Stelle noch besonders entfernt und die Oberfläche mittels steifer Bürsten gerauht. Zum Streichen legt man das Leder auf einen großen, mit einer Glasplatte bedeckten Tisch und trägt den ersten Anstrich

mit 15 mm langen Pinseln auf, wobei man mit ein sehr gewissenhaftes Verstreichen zu achten hat; der Strich gilt als beendigt, wenn die Masse nicht mehr eindringen will, sondern auf der Oberfläche bleibt. Man wählt folgende Zusammensetzung, wobei man für wohlfeilere Winter Leinöl stets Rizinusöl verwenden kann:

Pyroxylin	224	Gramm
Holegeist, 97 %	1260	„
Amylazetat	560	„
Raffiniertes Fuselöl	336	„
Rizinusöl	336	„

Benzin von 71° Bé, so daß man 4,5 l Masse erhält.

Man mischt meist Pyroxylin und Amylazetat und andererseits Holzgeist mit Rizinusöl für sich, hierauf beide Mischungen zusammen, wobei man unter fortgesetztem Umrühren allmählich das Fuselöl und Benzin zusetzt. Etwaige Fettmassen werden zuerst mit Rizinusöl eingerührt. Man trocknet den Stock in Rahmen über Dampfröhren bei 40°, legt es nach ca. 2 Stunden wieder auf den Tisch und poliert mit Bimsstein die Knoten und Fasern glatt. Der zweite Anstrich enthält nur noch halb so viel Rizinusöl und muß mit noch größerer Sorgfalt verstrichen werden als der erste. Man läßt den angestrichenen Stück liegen, bis es sich trocken anfühlt und trocknet es auf dem Rahmen bei gelinder Temperatur langsam aus. Der dritte Anstrich enthält kein Rizinusöl mehr, ist doppelt verdünnt, und man läßt ihn mehrfach öfters das Stück auslaufen und antrocknen. Die Härtung erfolgt in einer Presse bei 70°. Wird hohen Glanz gewünscht, so hängt man nach dem Härten das Stück auf und bespritzt es durch Zerstäuber mit einer Lösung von Pyroxylin in Methylalkohol und Azeton (12—18 g pro Liter). Soll dagegen der Ansehen matt werden, so reibt man eine Farbe in Fuselöl ein, verdünnt mit Azeton und spritzt es in demselben Weise auf. Läßt Fuvel verwendet im ersten Anstrich sehr viel Rizinusöl, so daß dieser und mit ihm das ganze Leder angenehm weich und geschmeidig bleibt, um ihn vor dem Austrocknen zu bewahren; enthalten denn die folgenden Anstriche wenig oder gar kein Rizinusöl (Engl. Pat. Nr. 28743, 1907; Franz. Pat. Nr. 385900 (1908).

Ueberzug von chromgegerbtem Leder. Das Fett muß durch hydraulische Pressen oder durch Extraktion mittels Benzin möglichst vollständig entfernt sein. Chromgares Leder kommt in unserem Falle namentlich für wasserdichtes Lackleder in Betracht. Es wird nach dem Spülen in ein Bad von Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure getaucht, wobei seine grünliche Farbe sich stark entfärbt. Man prüft die überschüssige Oxal- und Schwefelsäure aus und taucht das Leder sofort in ein Bad ein, in welchem man durch beständiges Umrühren Kalziumkarbonat in suspendiertem Zustande hält. Hierbei schlagen sich zwischen den Fasern Sulfate und Oxalate des Kalziums nieder, die dem Leder eine halbweiße, rein weiße Farbe geben. Die freiwerdende Kohlensäure macht das Leder porös und für den nachherigen Anstrich leichter empfänglich; man wäscht dann so lange bis neutrale Reaktion eintritt, trocknet auf Rahmen und stäubt die auf der Oberfläche liegenden Kalziumsalze ab; die Oberfläche wird dann, nachdem sie noch mit Bimsstein geglättet worden, mit einem Anstrich, der Pyroxylin und Rizinusöl enthält, versehen. Das so erhaltene Lackleder ist glänzend weiß, geschmeidig und sehr dauerhaft. Dieses Verfahren ist weit empfehlenswerter als das frühere, nach welchem man das grüne Leder mit einer Anzahl von Anstrichen die weiße Farbe enthaltenden überzog; damit die grünliche Farbe nicht durchschimmerte, mußte eine große Anzahl von Anstrichen entgegengetragen werden, die naturgemäß sehr leicht Risse bekamen.

Lack und Glanzlinden. Die Unterzüge, mit denen man früher das Lackleder zubereitete, enthielten als Hauptmasse Leinöl mit Trockenmitteln und Farben. Jeder Anstrich mußte besonders poliert und an der Sonne getrocknet werden, und man hatte stets viel Ausschuß. Bei Verwendung von Nitrozellulose in den Anstrichen ist das Verfahren bedeutend abgekürzt und, wenn es auch noch viele Kautsche erfordert, doch weit einfacher als das ältere, und das so hergestellte Lackleder widersteht Temperaturwechseln weit besser. Die Fabrikation erfolgt in 3 Abschnitte: 1. Kochen der Leinölmasse, 2. Herstellen der Pyroxylinlösung und Mischung mit der Leinölmasse, 3. Anstrich und Fertigstellung des Leders. Kochen der Leinölmasse. Der eiserne Siedekessel steht auf Rädern, so daß er schnell von der Feuerung entfernt werden kann; letzterer wird mit Koks oder Holzkohle beschickt. Der Kessel wird zur Hälfte mit Oel gefüllt, in das ein Thermometer taucht, und langsam erwärmt, bis das Oel 100° hat. Man setzt dann unter Umrühren die Trockenmittel ein, auf den Liter Oel etwa 64 Gramm Umbra und 18 Gramm Chinesischblau, die man zweckmäßig schon einige Stunden zuvor mit etwas Oel gemischt hat. Die weitere Erwärmung soll um je 10 Grad in 15 Minuten steigen, bis die Endtemperatur von 275° erreicht ist, bei der das Oel die Konsistenz von dickem Sirup annimmt. (Sollte dies noch nicht der Fall sein, so erhitzt man etwas länger, entfernt vom Feuer, so daß die Temperatur etwas sinkt und wiederholt dies Verfahren einige Male.) Der Kessel wird vom Feuer entfernt und zugedeckt, indem gelassen, bis die Temperatur wieder auf 100° gesunken ist, worauf man Amylazetat, 20% des anfänglichen Oelvolumens, vollständig damit verrührt. Diese Vermischung muß so schnell erfolgen, daß die Temperatur dabei möglichst rasch sinkt und die Verdunstung des Amylazetats nach Möglichkeit ausgeschlossen wird. Man läßt die Masse wieder zugedeckt stehen, bis sie sich mit Temperatur der Umgebung abgekühlt hat, filtriert sie durch Papierfilter und nimmt ein Muster davon, das, gegen das Licht betrachtet, keine Körnung zeigen darf. Herstellung der Pyroxylinlösung. Sie setzt sich wie folgt zusammen:

Pyroxylin	224	Gramm
Amylalkohol	26	Volumteile
Amylazetat	70	„
Benzin von 62° Bé	48	„
Im ganzen	4,5 l	

Amylazetat muß rektifiziert sein, einen hohen Siedepunkt haben und darf keine Propylazetate enthalten. Die Lösung muß nach dem Zusatz des Farbstoffes noch filtriert werden; als solchen verwendet man ein alkohollösliches Nigrosin, das hoch konzentriert und frei von Dextrin und Salzen sein muß. Man löst es in einer Mischung von Amylazetat und Benzin zu gleichen Teilen und filtriert. Die endgültige Mischung der Anstrichmasse erfolgt dadurch, daß man die Pyroxylinlösung der Leinölmasse (nicht umgekehrt) zusetzt. Das Mengenverhältnis der beiden Komponenten ist sehr verschieden. Es hängt ab sowohl von der Qualität der Lederunterlage wie von den Anforderungen, die man gerade an die fertige Ware stellen mag; hierbei ist zu beachten, daß Geschmeidigkeit und Stärke, die man beide verlangt, sich gegenseitig abschwächen, weshalb man einen gewissen Ausgleich durch Ausprobieren finden muß. Befriedigende Ergebnisse hat man schon erzielt bei einer Mischung von 1 Teil Oelmasse und 3 Teilen Pyroxylinlösung für den ersten Anstrich und zwei Teile Oelmasse und 6 Teilen Pyroxylinlösung für den zweiten Anstrich. Sehr zu empfehlen ist es sowohl die Bereitung der beiden Bestandteile wie die Mischung der fertigen Masse mehrere Tage vor Gebrauch vorzunehmen und das Gemisch für dahin stehen zu lassen; die Masse ist dann viel feiner und geeigneter für den Anstrich. Die größte Schwierigkeit und das, worauf es bei dem

Digitized by Google

Vorrichtung erkommt, besteht darin, daß der erstere Anstrich farbhaltend zu machen. Das Leder wird eingeweicht, auf Rahmen getrocknet und so auf der mit einer Glastafel bedeckten Tisch gelegt, geglättet und kräftig abgebürstet. Die Aestrichmasse ist auf 30° bis 32° erwärmt und wird mittels besonderer stumpfer Spachteln in die Lederporen verrieben, was Erfahrung und große Geschicklichkeit erfordert. Man läßt auf dem Tisch vollständig trocknen und verbringt das Leder auf dem Rahmen in den Trockenraum, wo es bei 35° ungefähr 24 Std. ohne verbleibt. Hierauf wird es mit Bimsstein leicht abgerieben und der zweite Aestrich mit Pinsel aufgetragen. Bei diesem ist daher Sorge zu tragen, daß alle vom ersten herrührenden Unregelmäßigkeiten vollständig ausgeglichen werden, da sie sich sonst später störend bemerkbar machen. Der letzte Anstrich soll dünnen, er besteht nur aus der Pyroxylrösung mit etwas Leinöl für das Lackleder, ganz ohne Öl für Glanzleder. Etwas mehr Geschmeidigkeit kann man dem Leder erforderlichenfalls noch geben, indem man die andere Seite mit einem Anstrich von Lein- oder Ricinusöl versieht oder mit Degras nachreibt. Das fertige Lackleder sollte mindestens 8 Tage vor der Verarbeitung lagern, um die letzten Spuren des Lösungsmittel zu verflüchtigen und es ganz hart werden zu lassen. Um farbiges Glanzleder zu erhalten, löst man die Farbe, nachdem man sie in etwas Leim- oder Ricinusöl eingerieben hat, mit Holzgeist und Amylazetat und filtriert sie vor dem Zusatz zur Anstrichmasse. Besser ist es jedoch auf alle Fälle das Leder selbst zu färben, da Farbzusätze die Haltbarkeit des Anstriches bedeutend verschlechtern.

Der Aestrich von Pelzwerk hat den Erfolg, den Wärmeschutz, den der Pelz bietet, zu erhöhen, ohne das Gewicht fühlbar zu vermehren. Man wendet die Fleischseite mit einem Gemisch von Holzgeist und Amylazetat zu, gleichen Teilen ein und bestreicht sie in einer Zweitenden mittels Pinsel mit einer Masse von der Zusammensetzung:

Ricinusöl	450	Gramm
Pyroxylin	225	„
Künstlicher Holzgeist, 97 %	540	„
Amylazetat	540	„
Raffiniertes Fuselöl	700	„
Benzin von 62° Bé, so daß man 4½ l erhält		

Man läßt bei 50° 24 Stunden lang trocknen und bringt dann noch einen oder mehrere Anstriche auf, die ganz frei von Öl sind, sonst gleich zusammengesetzt sind. Zum Schutze gegen Insekten kann man der Masse Kampher, Salicylsäure, Benzoesäure oder dergl. beifügen, die sich in dem vorhandenen Holzgeist lösen. Naphthol oder Naphthalin sind nicht zu empfehlen, da sie die Farbstoffe des eventuell gefärbten Pelzes angreifen können. Ebenso lassen sich löslichen Mittel beifügen, um den Geruch des Pelzes zu verbessern. Gegerbte Schlangenhaut und Eidhaut zu Ornamenten und kleinen Gebrauchsgegenständen kann haltbar gemacht werden, indem man sie beiderseitig mit einer Pyroxylrösung (140—170 g pro Liter), die etwas Arsenik gegen Insekten enthält, bestreicht und nach dem Trocknen in ebensolche Lösung, aber ohne Arsenik, eintaucht.

Neue Zellulaselösungen und ihre Anwendungen.

Von Franck J. G. Beltzer. [Schluß.]

Herstellung von Alkalizellulose bei niedriger Temperatur und mit verdünnten Natronlaugen.

In dem ersten Teil dieser Studie (Nr. 11 der „Kunststoffe") wurde mitgeteilt, daß Zellstoff sich in kalter Natronlauge von geringer Konzentration beinahe auflöst. Wenn man in einer Natronlauge von 15° Bé (d = 1,115, Gehalt 10% NaOH) Zellstoff in verteiltem Zustande bei einer Temperatur von 0° bis 5° C einträgt, so wird derselbe zum großen Teil gelatiniert. Wenn man die Masse durch ein grobgrobes feines Leinwand filtriert, so kann man durch vorsichtigen Hinzufügen von etwas Salzsäure (bezw. einer andern verdünnten Säure) oder einem andern geeigneten Fällungsmittel, wie solche bei der Koagulation von Zellulaselösungen angewendet werden, eine Abscheidung von Zellulose herbeiführen. — Arbeitet man mit einer Natronlauge von 10° Bé (d = 1,0744, Gehalt 6,5% NaOH), so hydratisiert sich der Zellstoff ebenfalls und wird dann bei niedriger Temperatur (gegen —10° C) zum großen Teil löslich. Fügt man zu der gelösten Zellulose etwas Wasser, so erhält man ein charakteristisches Koagulum, das in mannigfacher Weise die teilweise ungelöste Bildung einer löslichen Alkalizellulose beweist.

In meinem Buche „Les matières cellulosiques" (S. 51—56) habe ich schon hervorgehoben, daß Natronlauge um so mehr eindringt, je verdünnter dieselbe ist. Konzentrierte Laugen verhindern das Hinzutreten der Oberfläche der Schichten mercerisiert und polymerisiert sich derart, daß das weitere Eindringen der Lauge verhindert wird; die Zellulosemasse wird gewissermaßen undurchdringlich gemacht. Die zum vollständigen Mercerisieren d. h. zum vollständigen Eindringen der Mercerisierflüssigkeit erforderliche Zeit wächst mit zunehmender Dichte der Laugen. Dagegen ist nur sehr geringe Zeit (etwa 20—30 Sekunden) nötig, um ein fliehendes Zellstoff mit verdünnter Natronlauge (von 15° Bé) und bei 0° C gründlich zu mercerisieren.

Lösungen von Natron-Zellulose.

Wenn man die mitgeteilten Beobachtungen praktisch verwertet, so kann man wirkliche Lösungen von Natron-Zellulose herstellen, die ähnlich wie die bisher benutzten und auf anderem Wege gewonnenen Lösungen zur Fabrikation von künstlichen Fäden (Vorgespinnt oder direkt gesponnene Fäden) Verwendung finden können, ebenso für Films, plastische Massen etc. und alle Artikel, die man bisher mit anderen Zellulaselösungen herstellte. Um die Zellulose vollständig in Lösung zu bringen, hydratisiert man dieselbe sukzessive mit kalten Lösungen von Mineralsäuren, der zweckmäßigen Konzentration und mit kalten Lösungen von Natronlaugen, aus der erhaltenen Lösung von Natronzellulosen kann man dann durch nachfolgendes Hinzufügen von Wasser verdünnter Säure oder einen andern geeigneten Fällungsmittel Zellulose in feinem Zustand wieder abscheiden. Läßt man die Lösungen durch Spinndüsen gehen und beim Austritt eine dünnflüssige koagulieren, so erhält man ein Vorgespinnt, das weiterhin fingerspinnen werden kann; man kann auch direkt für die Weberei verwendbare Fäden (künstliche Seide) herstellen.

Anwendung der Verfahren für die Herstellung von Lösungen von Kupferoxydammoniak-Zellulosen.

Bisher hat man Filmstoff wohl zur Herstellung von Viskosen (Xanthozellulose), mehrfach nur Benutzung brauchbarer Kupferoxydammoniak-Zellulosen benützen können

Digitized by Google

vielmehr haben die Glanzstoff-Fabriken bisher die teurere Baumwolle bezw. Baumwoll-Zellulose verwenden müssen. Das von mir angegebene Verfahren, mittels verdünnter Lösungen von Natronlauge (oder Kalilauge) bei niedriger Temperatur Lösungen von Alkalizellulose zu erzeugen, ermöglicht auch die Herstellung von Kupferoxydammoniak-Zellulose aus Holzstoff. Man behandelt entweder den Holzstoff erst mit verdünnter Natronlauge in der Kälte und unterwirft dann den vorher mercerisierten (bezw. gelaugten) Holzstoff der bisher für Baumwolle angewandten Behandlung mit Kupferoxydammoniak oder man mercerisiert und löst in einem Prozeß. In ersterem Falle stellt man aus Zellstoff und Natronlauge von 15° Bé (d = 1.115) bei 0° Alkalizellulose her, schleudert dieselbe in der Zentrifuge aus und behandelt sie dann in bekannter Weise mit einer halben Lösung von Kupferoxydammoniak. Im zweiten Falle bereitet man eine Lösung, die Natronlauge, Ammoniak und Kupferoxyd im richtigen Verhältnis nebeneinander enthält, um Alkalizellulose und dann Kupferoxydammoniakzellulose zu bilden. Eine solche Lösung enthält z. B. 10% Natronlauge und die übliche Menge Kupferoxydammoniak. Kühlt man die Lösung auf 0° C. ab und trägt den Holzstoff ein, so geht die Auflösung vor sich. Die entstehenden Kupferoxydammoniakzellulose-Lösungen können in üblicher Weise versponnen oder zu Filmen etc. verarbeitet werden.

Wenn man berücksichtigt, daß 100 kg Holzstoff nur 30 Fr. kosten, während der Preis der bisher verwendeten Baumwolle Fr. 150—160 pro 100 kg beträgt, so wird man erkennen, daß für die Glanzstoff-Fabrikation das neue Verfahren sehr wirtschaftlich ist, zumal es dem gegenwärtig etwas bedrängten Glanzstoff[5]) neue Lebenskraft gegenüber der Viskose.

Anwendung des Verfahrens für vorteilhafte Herstellung von Zellulosexanthogenat-Lösungen

Die Bereitung von Alkalizellulose mit verdünnten Natronlaugen bei niedriger Temperatur ist wirtschaftlich von größter Bedeutung für Herstellung von Viskose-Lösungen bezw. Viskose-Kunstseide. Bisher arbeitete man in folgender Weise:

Man stellte Alkalizellulose her, indem man Zellstoff mit Natronlauge von 26° Bé bei gewöhnlicher Temperatur (18—20° C.) knetete, die Masse wurde dann ausgepreßt, bis diejenige auf 1 Gew.-T. Zellstoff noch 2 Gew.-T. Natronlauge enthielt, 100 T. Zellstoff enthielten etwa 48,5 bis 50 T. Natronlauge. Diese Alkalicellulose wurde 1 bis 2 Tage in einem auf 25 bis 30° C. erwärmten Raum sich selbst überlassen und dann in einem geschlossenen Knetmaschine mit Schwefelkohlenstoff verarbeitet; auf 100 T. Zellstoff, bezw. daraus gewonnene 300 T. Alkalizellulose wendete man 45—46 g, selbst 50 g Schwefelkohlenstoff an. Nach Durchkneten bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich nach einer gewissen Zeit das Zellulosexanthogenat; man verdünnte dann die Masse mit einer 5—7%igen Natronlauge, um ein Endprodukt zu haben, das 6—7% Zellulose und 7—8% Natron enthält. Man ließ dann reifen und ging schließlich zum Verspinnen über. Nach meinem neuen Verfahren der Mercerisierung bei niedriger Temperatur wird eine große Ersparnis erzielt, indem man mit viel geringeren Mengen Natronlauge und Schwefelkohlenstoff eine Xanthatverbindung herstellt. — Man kann beispielsweise wie folgt arbeiten: 100 Teile für die Fabrikation von Viskose geeigneter Zellstoff werden mit Natronlauge von 15° oder 18° Bé bei der Temperatur von etwa 0° (höchstens +5°) imprägniert; dann preßt oder schleudert man aus und erhält 350 T. Alkalizellulose, wenn man mit Natronlauge von 15° Bé gearbeitet hat, bezw. 300 T. (bei Anwendung einer Natronlauge von 18° Bé.). Auf 100 Teile trockene Zellulose kommen dann 25—26% NaOH; diese Alkalizellulose entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$; man braucht also um etwa die Hälfte weniger Natronlauge.

Die Alkalizellulose wird dann zerkleinert und in einen Vakuum-Knetapparat eingeführt, indem man hintereinander Vakuum erzeugen kann[6]) oder man arbeitet in einem evakuierten Raum ohne Knetvorrichtung. In letzterem Falle bringt man die schwammige Alkalizellulose auf durchlochte Platten aus Nickel (oder einem andern gegen Schwefelalkali und Schwefelkohlenstoff beständigen Metall) stellt möglichstes Vakuum her und läßt den Schwefelkohlenstoff in den Apparat eintreten. Der letztere hat eine starke Dampfspannung bei niedrigerem Druck und verdunstet vollständig im Vakuum (bei Atmosphärendruck liegt der Siedepunkt bei 46° C.); der Dampf breitet sich in dem Behälter aus und wird von der schwammigen Masse der Alkalizellulose absorbiert; man bemißt so mit der verhältnismäßig kleinsten Menge Schwefelkohlenstoff aus. Wenn man im Vakuum und bei niedriger Temperatur arbeitet, genügt eine Schwefelkohlenstoffmenge, die 15—20% vom Gewicht der trockenen Zellulose entspricht, um das Xanthat zu erhalten[7]).

Die auf gewöhnliche Art erhaltenen Viskosen können nicht sofort versponnen, sondern müssen erst einem Reifungsprozeß unterworfen werden. Das nach dem neuen Verfahren hergestellte Zellulosexanthogenat ist infolge seiner schwammigen Struktur leicht löslich, es enthält verhältnismäßig wenig Nebenprodukte und gibt beim Auflösen in einer alkalischen Flüssigkeit eine klare Viskose, die nach Filtration und nach Entfernung der Luftblasen und geschwefelten Gase mittelst Vakuum oder andern geeigneten Mittel ohne Reifungsprozeß direkt versponnen werden kann. — Man kann die Bildung von Zellulosexanthogenat mit den geringeren Mengen Natronlauge und Schwefelkohlenstoff in folgender Weise erklären:

1. Die Zellulose-Formel ist $(C_6H_{10}O_5)_x$, wobei x den nicht bekannten Polymerisationsgrad ausdrückt, je nach dem man eine mehr oder weniger verdichtete Formel annimmt, erfordert dieselbe mehr oder weniger Schwefelkohlenstoff zur Xanthatbildung.

Der einfachen Formel $C_6H_{10}O_5$ würden beispielsweise 45,5% CS_2 entsprechen, bei $(C_6H_{10}O_5)_2$ wären 22,75%, bei $(C_6H_{10}O_5)_3$ wären 15,17%, bei $(C_6H_{10}O_5)_4$ wären 11,37% CS_2 erforderlich; es ergeben sich je nach der angenommenen Zelluloseformel folgende Formeln:

$$CS<^{O\ C_6H_{10}O_5}_{SNa}$$

oder $$CS<^{O\ C_{12}H_{20}O_{10}}_{SNa}$$

oder $$CS<^{O\ C_{18}H_{30}O_{15}}_{SNa}$$

oder $$CS<^{O\ C_{24}H_{40}O_{20}}_{SNa}$$

In der Industrie nimmt man an, daß die nach der dritten Formel hergestellte Viskose am besten versponnen bar und koagulierbar ist; daher ist ein Prozentsatz Schwefelkohlenstoff zwischen 15 und 20% (auf das Gewicht der trockenen Zellulose bezogen) am besten geeignet, um direkt eine Viskose zu erhalten, welche ohne weiteren Reifungsprozeß d. h. Polymerisation und Kohlensäureentnahme die Natronlauge versponnen werden kann.

2. Bei jetzt benutzten man zur Herstellung der Zellulosexanthogenate einen Ueberschuß von Natronlauge; ich habe festgestellt, daß dieser Ueberschuß nicht nötig ist und daß man mit der theoretischen Menge Alkali — der Formel der Alkalicellulose $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ ent-

[5]) cf. Moniteur scientifique, Januar 1908, S. 21/22.

[6]) cf. Kunststoffe 1912, pag. 45, Fig. 4.

[7]) cf. Franz. Pat. 430221: A. J. Brunette, Herstellung von Zellulosexanthogenat.

Digitized by Google

sprechend — unterbrochen unter diesen Arbeitsbedingungen ist der Reifungsprozeß der Alkalicellulose überflüssig und die schädliche Kohlensäureaufnahme wird vermieden. Das Arbeiten im Vakuum und bei niedriger Temperatur bedeutet für die Herstellung einer verspinnbaren Viskose einen ganz bedeutenden wirtschaftlichen Fortschritt.

Gerinnungsbäder für Viskose

Früher benutzte man — nach dem Verfahren Stearn — die Ammoniumsalze; man erhielt ein elastisches und leseniges Zellulosexanthogenat, das nach dem Erhitzen mit Mineralsäure hydratisierte Zellulose gibt, aus der die Viskose Kunstseide besteht. — Gegenwärtig verspinnt man — nach dem Verfahren von Müller — die Viskosefäden in ein Bad von Natriumbisulfat und erhält direkt sofort Fäden von Zellulosehydrat, welche nach Entschwefeln und Bleichen das für den Handel nötige Aussehen erhalten. Die Bisulfat-Bäder können regeneriert werden; man konzentriert dieselben, läßt das entstandene neutrale Sulfat auskristallisieren und fügt zu den Mutterlaugen Schwefelsäure und Bisulfat bis zum gewünschten Säuregehalt bzw. Bemaumgrad hinzu. — Verschiedene Erfinder setzen diesen Koagulationsbädern noch andere Stoffe, wie Glyzerin, Glukose etc. zu, um den Fäden mehr Elastizität zu geben und ein Zusammenkleben der Fäden untereinander zu verhindern. Andere Industrielle setzen Formaldehyd in entsprechendem Verhältnis zu, um die Kunstseide noch in feuchtem Zustand widerstandsfähiger zu machen. In letzterem Falle muß man nach dem in den Gerinnungsbädern verbleibenden überschüssigen Formaldehyd wiedergewinnen, man kann in folgender Weise verfahren: Die Fällungsbäder werden hergestellt, indem man 400 kg Natriumbisulfat mit 40% H_2SO_4 in soviel Wasser löst, um 1000 kg Lösung zu erhalten, die also dann 16% H_2SO_4 enthält und 40° Bé stark ist. Zu dieser Lösung fügt man 50 kg Formaldehyd (mit 40% CH_2O) und 50 kg Glyzerin hinzu. Man verspinnt die Viskose in diesem Bad, bis der Gehalt an Schwefelsäure auf 10% gesunken ist, dann ersetzt man die Fällflüssigkeit, um solche zu regenerieren. Wenn die Viskose 8% NaOH enthält, so muß man etwa 260 kg (mit 8% Zellulosegehalt) verspinnen und erhält dann 15,6 kg Zellulose-Kunstfäden (auf trockene Zellulose berechnet). Die Einwirkung des im Faden enthaltenen Formaldehyds dauert auch bis den folgenden Operationen (Waschen, Entschwefeln, Bleichen, Spülen etc.) an. Das in den Gerinnungsbädern verbleibende Formaldehyd wird durch Kondensation die beim Erhitzen entweichenden Dämpfe zurückgewonnen. Man erhitzt die gebrauchten Bäder (welche 10% H_2SO_4 enthalten und 33° Bé stark sind) bis zu einer Konzentration von 40° Bé bei 15° C; dann läßt man in Bleikästen das neutrale Natriumsulfat auskristallisieren. Aus 100 kg ursprünglichem Bisulfat-Bad bzw. 1200 kg benutztem Bad gewinnt man 60—65 kg kristallisiertes Natriumsulfat; es bleiben etwa 860 kg Mutterlauge mit 15—16% H_2SO_4 und 40° Bé. Man fügt eine kleine Menge Schwefelsäure zu, um genau den Gehalt von 16% H_2SO_4 zu heben, ferner verwendet man den abdestillierten Formaldehyd, um dem Bad die nötige Menge zuzuführen. — Das mit Wasser als Vorgespinnst oder als fertiggesponnenen Faden resultierende Produkt wird gewaschen, mit einer 0,4% Na_2S enthaltenden Lösung entschwefelt, wieder gewaschen, passiert dann mit Salzsäure angesäuertes Wasser, dann einen Natriumhypochlorit-Bleiche von 1,5 Chlorometergraden wird gespült, nachgespült und schließlich in mit Milchsäure angesäuertem Wasser gewaschen. Man trocknet bei gelinder Wärme und erhält sehr weiche, widerstandsfähige und elastische Fäden.

Kalkulation. Wenn man annimmt, daß 100 kg Holzstoff eine Ausbeute von 100 kg Zellulosefäden bzw. Gespinnst ergeben, und wenn man nach dem Patent Bronnert (Franz. Pat. 430 221) zur Minimalmengen von CS_2 anwendet, ebenso verhältnismäßig geringe Mengen NaOH für die Mercerisierung des Holzstoffs bei niedriger Temperatur, so ergeben sich folgende Zahlen:

100 kg Holzstoff	Fr.	30 —
25 „ Anzentrion (à Fr. 30 — pro 100 kg)	„	7,50
20 „ Schwefelkohlenstoff (à Fr. 40 — pro 100 kg)	„	8 —
Fällungsbäder und andere Materialien für 100 kg	„	10 —
zusammen	Fr.	55,50

Für die Herstellung der letzten Kunstseide, die direkt zum Verweben bestimmt ist, hat man ziemlich hohe Unkosten für die Handarbeit, Generalspesen, Unterhaltung und Abschreibung des Materials in Rechnung zu stellen für Herstellung von Vorgespinnst aber sind diese Kosten gering, so daß es möglich ist, in einer gut gelaufenen Fabrik ein Vorgespinnst zum Preise von Fr. 2.— pro Kilo herzustellen.

Galalith.

Von A. T.

Von den zahlreichen plastischen Massen, welche in den letzten Jahren als Ersatz für Horn, Hartgummi, Schildpatt, Elfenbein usw. entstanden, haben wohl diejenigen, welche als Hauptbestandteil Kasein enthalten, die größte Verbreitung gefunden. Unter diesen Produkten ist es besonders das Galalith, welches in vielen Industriezweigen, besonders im Drechslergewerbe, als Galanterie-Artikel, Perlen, Korallen usw., wie auch als Kämme, Haarschmuck und viele andere Luxus- und Gebrauchsgegenstände ein sehr großes Verwendungsgebiet gefunden hat. Es bildet in vieler Hinsicht zur Konkurrenzfabrikat für Zelluloid, welchem infolge seiner leichten Entflammbarkeit für manche Artikel nicht verwendbar ist. Ein besonderer Vorzug des Galaliths ist, daß es sich in allen Farben, und zwar in besonders hellen, leuchtenden Nüancen herstellen läßt, daß es eine erhöhte und haltbare Hochglanzpolitur annimmt und nicht entzündlich ist.

Das Galalith ist im trockenen Zustande ein guter Isolator, ein weiterer Vorzug, welcher besonders für Kämme von Wichtigkeit ist, ist die Eigenschaft, sich sehr elektrisch zu laden. Bekanntlich sind für Damen mit sehr trockenem Haar Hartgummi- oder Zelluloidkämme nahezu unverwendbar, da solche Kämme so stark elektrisch werden, daß sie die einzelnen Haare anziehen und ein Umwickeln der Kammzähne verursachen, so daß die Haare dann beim Kämmen ausgerissen werden. Galalithkämme weisen diesen Uebelstand, wie erwähnt, nicht auf. Als Hauptmangel des Galaliths ist hervorzuheben zu erwähnen, daß es nicht unbedingt hygroskopisch ist. Bei Wasseraufnahme verändern die aus Galalith hergestellten Gegenstände teilweise ihre Form, sie verziehen sich; dieser Uebelstand macht das Material z. B. für die in der Möbelindustrie teilweise verwendeten Intarsien oder zum Furnieren von Gegenständen nahezu unbrauchbar. Ein weiterer Mangel des Materials, welcher aber wohl nur für die Herstellung und Weiterverarbeitung von Bedeutung ist, ist der Umstand, daß auch Galalith nicht — wie Hartgummi oder Zelluloid — leicht in Form pressen läßt. Das gehärtete Galalith ist für solche

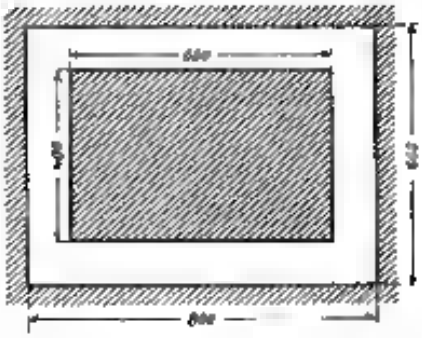
Pressungen zu hart und zu spröde und das ungehärtete reißt bei Trocknung der Gegenstände infolge der damit auftretenden Materialspannung bei Einziehung des Wassers.

Das Galalith besteht, abgesehen von geringfügigen Beimengungen von Farbstoffen, ausschließlich aus dem Kasein der Magermilch. Das zur Fabrikation verwendete Kasein muß besonders sorgfältig ausgewählt, süßer Magermilch, welche durch Zentrifugieren vollkommen entfettet ist, gewonnen werden. Die Ausfällung des Kaseins aus der Milch muß unter Beachtung verschiedener spezieller Einzelheiten mit Lab, also nicht mit Säure erfolgen und darf das nasse Kasein nicht in Fäulnis übergegangen sein. Von dieser Vorbehandlung, bezw. von der genauen Einhaltung der Einzelheiten in der Gewinnung des Rohproduktes hängt es ab, ob ein in jeder Hinsicht brauchbares Resultat erzielt wird. Sauerkasein oder solches, welches vor der Trocknung faulte, ist zur Galalithfabrikation unbrauchbar.

Das angefeuchtete Kasein oder der Quark, wie es in der Molkerei gewöhnlich bezeichnet wird, wird nach dem Abtropfen der Molke auf mit Stoff bespannten Horden in mäßig erwärmtem Luftstrom, welcher durch einen Filter zu leiten ist, damit keine Staub- und Schmutzteilchen in das Material hineingetragen werden, gut getrocknet, so daß ein nachherigen Faulen des Materials unter keinen Umständen zu befürchten ist. In diesem getrockneten Zustande kommt das Kasein verpackt in sonnenhelle staubdichte Säcke in den Handel. — Die weitere Behandlung des Rohproduktes, also die eigentliche Galalitherstellung, vollzieht sich in nachfolgend beschriebener Weise. Das Rohkasein, welches eine Stückgröße von 8—12 mm und hellgelbe, bernsteinartige Farbe aufweist, wird vor der Verarbeitung nochmals einer genauen Durchsicht unterzogen und evt. Fremdkörper, Holzteilchen etc. sorgfältig ausgelesen, sodann wird das Kasein auf einer Riffelwalzenmühle auf grobem Grieß zerbrochen, der Grieß wird dann auf Porzellanwalzenmühlen etwa auf die Feinheit von grießigem Mehl gebracht. Dieses Feinmahlen darf nicht auf Stahl- oder Hartgußmühlen vorgenommen werden, da einesteils hierdurch die Farbe des Produktes leiden würde und anderenteils Stahl- oder Hartgußwalzen nach sehr kurzer Zeit so glatt werden würden, was die Leistung der Mühle sehr rasch stark herabmindert. Die groben Teile des Kaseins werden, sobald das Produkt die Porzellanmühle passiert hat, durch geeignete Siebeeinrichtungen von dem Mehle getrennt, um der Mühle aufs neue zugeführt zu werden. Das zu Mehl verarbeitete Kasein wird nun zweckmäßig in reinem glatt gehobelten Holzbehälter bis zur Weiterverarbeitung trocken aufbewahrt. Das Mehl ist im trockenen Zustande unbegrenzt haltbar und kann in entsprechenden Holzsilos ein größeres Quantum in Vorrat gehalten werden, ohne daß ein Verderben zu befürchten ist. Das Mehl wird nun vor der Weiterverarbeitung mit einem bestimmten Quantum Flüssigkeit versetzt. Das angefeuchtete Mehl muß eine aber in längstens 10—12 Stunden verarbeitet werden, da das Kasein jetzt vermischt mit der Flüssigkeit, zum Faulen neigt, wodurch es zur Weiterverarbeitung unbrauchbar wird. Dieser Vorgang ist durch den nahezu sofort auftretenden üblen Geruch leicht erkennbar. Die Flüssigkeit enthält zweckmäßig im aufgelösten Zustande die entsprechende Farbe, welche die fertigen Artikel aufweisen soll. Die Menge der zusetzenden Farbstoffe ist vorher durch Laboratoriumsversuche genau festzustellen. Ebenso ist darauf zu achten, daß die verwendeten Farben möglichst lichtecht sind, sowie daß sie durch das später folgende Härtebad nicht angegriffen werden.

Der nun folgende Prozeß ist für die Herstellung des Galaliths von außerordentlicher Wichtigkeit. Das Kaseinmehl hat nach dem Vermengen mit der erforderlichen Flüssigkeit noch immer den Charakter von vollkommen trockenem Mehl, da dasselbe die zugesetzte Flüssigkeit vollkommen aufsaugt, es tritt hierdurch nur ein Quellen der einzelnen Teilchen ein. Das Vermengen des Kaseinmehles mit der Flüssigkeit erfolgt mit geeigneter Mischmaschine. Das angefeuchtete Mehl muß nun durch ein geeignetes Verfahren aus der Pulverform in eine plastische Masse überführt werden. Um dies zu erreichen, ist es nötig, die Masse einem glattenden Druck auszusetzen, also gewissermaßen ein Prozeß, welcher einem Mischen und Auseinanderfließen der einzelnen Teilchen unter höherer Pressung gleichkommt. Eine einfache Pressung, auch wenn dieselbe sehr hoch getrieben wird, führt nicht zu einem befriedigenden Resultat, da sich die Teilchen dann nicht genügend verbinden und die Masse brüchig und nahezu mürbe bleibt. Diese erforderliche gleitende Pressung der Kaseine erfolgt auf einfache Weise durch zwei in heizbaren Zylinder langsam rotierende Stahlschnecken. Aehnliche Einrichtungen werden in der Gummiindustrie zur Herstellung von Schläuchen verwendet. Diese Schneckenpressen verwandeln das angefeuchtete Mehl in eine im angewärmten Zustande verhältnismäßige weiche plastische Masse von Stab- oder Rohrform und beliebigem Querschnitt. Um aus diesen Stäben Platten zu bilden, werden dieselben unter kräftigen, angewärmten hydraulischen Pressen weiter verarbeitet und bilden dann die gewünschten Platten.

Eine weitere Methode der pulverförmigen Kasein in plastische Form zu überführen ist folgende: Das angefeuchtete Mehl wird in einer Form aufgeschüttet und auf angewärmten hydraulischen Pressen niedergedrückt. Es entsteht nun, z. B. entsprechend der verwendeten Form eine Platte von 600 × 800 mm und 20 mm Stärke. Diese Platte weist nun noch eine sehr unhomogene Struktur auf. Nun wird dieselbe in der Mitte geteilt, so daß 2 Platten von 600 × 400, bei 20 mm Stärke entstehen.



Diese Platten werden nun, wie aus obiger Skizze ersichtlich ist, in einer Form von derselben Länge und Breite, aber nur der halben Stärke weiter verpreßt. Hierdurch entsteht die erforderliche gleitende Pressung also ein Ineinanderfließen der Masse unter Druck. Nach Bedarf kann nun dieses oben beschriebene Verfahren so oft wiederholt werden, bis die Masse die gewünschten Eigenschaften aufweist. Das getrocknete Kasein wird nun sofort den Härtebädern zugeführt. Aus den Platten werden häufig schon im ungehärteten Zustande Gegenstände zugeschnitten, welche dann ebenfalls in die Härtebäder gebracht werden. Ungehärtete Masse wird nach kurzer Zeit unbrauchbar und springt bei fortschreitender Austrocknung wie angekohltes Glas.

Das Härten des Galaliths erfolgt durch die Einwirkung von Formaldehyd auf das Kasein, und wird dasselbe zu diesem Zweck in eine wässerige Lösung von bestimmter Konzentration eingesetzt. Die Behälter für die Härtebäder bestehen aus langen, gewöhnlichen

gemessenen Reservoiren von ca. 1 qm Querschnitt. Diese Behälter sind im Innern mit Asphalt ausgekleidet. Die Konzentration der Härteflüssigkeit muß fortgesetzt genau kontrolliert werden, da sich dieselbe besonders durch Ausscheiden von Paraformaldehyd rasch verändert. Zweckmäßig werden die Ungleichmäßigkeiten in den Härtebädern durch eine kontinuierliche Zirkulation ausgeglichen.

Die Härteräume müssen hoch und luftig sein und ist für mäßige Heizung und energische Lüftung zu sorgen, da sonst durch den dem Formaldehyd eigenen unangenehm stechenden Geruch die in diesem Raum beschäftigten Arbeiter stark belästigt werden, besonders da sie dem so Erkrankungen der Schleimhäute zu leiden haben. Die Hände der Arbeiter sind durch Gummihandschuhe vor der Einwirkung der Bäderflüssigkeit zu schützen. Die zu härtenden Gegenstände werden auf geeigneten Holzhürden in die Flüssigkeit eingesetzt. Die Platten werden so in die Bäder gestellt, daß die Flüssigkeit von allen Seiten auf dieselben einwirken kann, dürfen also nicht etwa aufeinandergeschichtet werden. Die Härtedauer ist von der Stärke der zu härtenden Artikel abhängig und schwankt zwischen zwei Wochen bis einem halben Jahr. Es ist also für Waren von größerer Dicke mit einer ziemlich langen Lieferzeit zu rechnen. Nach Beendigung des Härteprozesses wird das Galalith auf Horden im warmen Luftstrom getrocknet; die Dauer des Trocknens ist natürlich wieder von den Dimensionen der Stücke abhängig. Durch das Härten hat das Galalith Eigenschaften angenommen, welche überhaupt erst seine Verwendungsmöglichkeit ergeben, durch die Einwirkung des Formaldehyds ist es besonders im Bezug auf den Aussehen und die Festigkeit dem Naturhorn sehr ähnlich, nur fehlen ihm die bei dem Naturhorn charakteristischen Schichtungen. Vor allem Wegen ist die außerordentliche Spröddigkeit des ungehärteten Materials nahezu verschwunden, ebenso die Quellbarkeit. Das Galalith ist durch das Härten wasserunlöslich geworden. Von Oel, Alkohol, Aether usw. wird es nicht mehr angegriffen.

Wie schon eingangs erwähnt, nehmen die aus Galalith gefertigten Gegenstände, wie wohl die meisten plastischen Massen (Kunstschuh nicht ausgeschlossen) noch immer geringe Mengen von Wasser auf, besonders an den nicht polierten Flächen. Diese Wasseraufnahme hält sich aber immerhin in verhältnismäßig kleinen Grenzen und wird die Verwendungsmöglichkeit dadurch kaum beeinträchtigt.

Die Weiterverarbeitung des gehärteten Galaliths erfolgt im allgemeinen in derselben Weise, wie die des Hartgummis. Da das Galalith außer Kasein keine leicht Bestandteile enthält, werden die bei der Verarbeitung verwendeten Schneidewerkzeuge nicht so schnell stumpf, wie z. B. die zur Verarbeitung von Hartgummiartikeln, besonders von billigem Hartgummiartikeln, die ja bekanntlich Spuren von Schwefelsäuretrotz enthalten, verwendeten Werkzeuge.

Das Hauptabsatzgebiet für die Galalithindustrie ist das Dinnhalm gewerbe, besonders Gablonz mit seinem riesigen Bedarf an drechselfähigen Materialien. Eine weitere große Verwendung findet dieses für die Kammfabrikation und die daraus gefertigten Kämme billiger als andere bessere Kämme sind und das Material auch die eingangs erwähnten Eigenschaften in Bezug auf Einkratzwerden aufweist, bietet die Kammindustrie der Galalithfabrikation einen großen Absatz. Im beschränkten Maße wird es auch in der Elektrotechnik verwandt. Nahezu ohne Konkurrenz ist das Galalith aber für die Herstellung des weißen Belages der Klaviertasten, da es natürlich viel billiger als Elfenbein ist und nicht wie dieses hässlich gelblichte Material im Laufe der Zeit gelb wird. Auch die Knopfindustrie hat dem Galalith ihr Interesse zugewandt. Sicher läßt es sich auch für eine große Zahl von Artikeln verwenden, für welche es jetzt noch kaum zur Anwendung gekommen ist.

Die Herstellung von Leim und Gelatine.

Zusammenstellung der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Hahn

Mit 8 Figuren

(Fortsetzung.)

Zur Gewinnung von Leim und Gelatine aus Knochenmehl empfehlen Dr. Hermann Hilbert und die Bayerische Aktien-Gesellschaft für Chemische und Landwirtschaftlich Chemische Fabrikate in Hannover (Oberbayern) die aus folgendem ersichtlichen Vorrichtung. Wie Fig. 5 zeigt, besteht diese Vorrichtung aus der mit Einlaßhahn d und Auslaßhahn versehenen Trommel a, deren drehbare Achse f hohl und mit Bohrungen ausgestattet ist. Mannlöcher e und d dienen zum Ein- und Auslassen des Materials

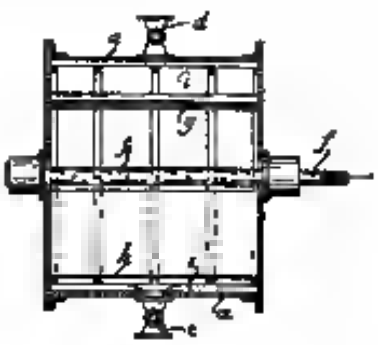


Fig. 5.

g und im Innern der Trommel vorgesehenen Rohrleitung. Ueber einem Teil der Trommelwandung befindet sich der Siebboden b und unter diesem der Hohlraum l, letzterer steht mit dem Hahne c in Verbindung. Die Trommel ist mit Holz ausgekleidet. In der Trommel werden nicht nur das Anmischen des Knochenmehles, sondern auch die anderen zur Gewinnung des Leimes notwendigen Operationen ausgeführt. Bei der Herstellung von Leim oder Gelatine wird das Knochenmehl zuerst unter Drehung der Trommel mit Wasser kurze Zeit behandelt und hierauf die Trommel so gestellt, daß das Mehl auf dem Siebboden aufliegt und nach der Oberfläche zu noch ein gutes Stück über die Ränder des Siebes hinaus die Trommel füllt. Alsdann führt man durch die hohle Achse Druckluft ein, die die Flüssigkeit durch das Mehl hindurchpreßt. Das Wasser wird durch Hahn a abgelassen. Darauf führt man zwecks Entleimung Dampf ein. Die Leimbrühe wird ebenso abgezogen. (D. R.-Patent Nr. 168304, schweizer Patent Nr. 32562.)

Eine andere Vorrichtung zur Gewinnung von Leim und Gelatine aus Knochenmehl der genannten Erfinder besteht in einem Gefäß mit Rührwerk, dessen rückwärtiges einen Gruppe von Zinken tragenden Rührwerkarme abnehmbar sind. (Schweizerische Patent Nr. 27830.)

Gleichfalls mehl- oder grieförmiges Leimgut soll

in den Vorrichtungen von Otto Schmidt in München-Gruenwald Leim und Gelatine verwendet werden. Die dem genannten Erfinder durch D. R. Patent Nr. 185292 (Freizeb. Patent Nr. 380033, britisches Patent Nr. 19848/1906, österr. Patent Nr. 33073, schwedisches Patent Nr. 38806) geschützte Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß in ihr dem Rohmaterialien eine horizontale spiralförmige Bewegung erteilt wird, wobei die Wasserdrähte mit der eingeschlossenen Schraubenwirbel ausführen, durch die das Material gezwungen wird, dicht an der Heizfläche vorbeizustreichen. Dadurch soll nicht allein die Entleimung schnell bis zur äußersten Grenze ermöglicht, sondern auch der Bedarf an Kraft und Dampf auf ein verhältnismäßig geringes Maß beschränkt werden. Die Vorrichtung besteht aus den zylindrischen Rohren c^1, c^2 (vgl. Fig. 6), die horizontal befestigt und mit einer unten angebrachten Hebevorrichtung versehen sind. Letztere kann in Form eines Dampfmantels oder als direkte Heizung eingerichtet sein. Der Heizmantel kann auch die Rohre ganz umgeben. Die Rohre c^1 c^2 sind an den Enden mit Bogenstücken d^1, d^2 ausgestattet, so daß sich oben und unten die Mannlöcher e^1, e^2 zur Füllung

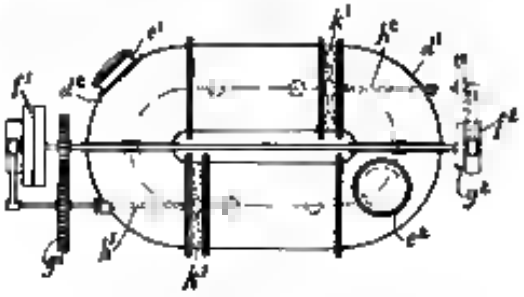


Fig. 6

oder Entleerung des Apparates befinden. An den Bogenstücken oder auch an einem derselben sind Vorgänge f^1, f^2 mit Zahnrädern g^1 g^2 vorgesehen, die in eine Welle h^1, h^2 treiben. An diesen letzteren befindet sich je ein schaufelschneckenähnliches Flügelrad k^1, k^2. Durch die in bestimmter Geschwindigkeit sich drehenden Flügelräder wird mit erhitztem oder überhitztem Wasser ein horizontaler, in sich wirbelnder Kreisstrom erzeugt, der die immer zerteilten Rohmaterialien in einem wirbelnden Kreislauf an den Heizflächen dauernd vorüberzieht. Werden die Rohre mit gegen Säure beständigem Material (Holz, Aluminium, Blei usw.) ausgekleidet, so kann man die Knochen im Apparat auch macerieren und waschen. Zweckmäßig wendet man Druck oder Luftleere an. Der Apparat läßt sich durch einfaches Einlegen weiterer Rohrstücke vergrößern. Später (D. R. Patent Nr. 191553) ordnete Schneider in der ringförmigen Leitung beliebig viele Siebe an, wodurch die Leimgut in dünner Schicht ausgebreitet und diese abwechselnd der Einwirkung von Dampf und heißem oder überhitztem Wasser ausgesetzt werden kann. Sodann gab er der das Leimgut aufnehmenden mit aufklappbaren Siebböden versehenen ringförmigen Leitung eine von der horizontalen abweichende Lage und ordnete die beiden Rohre konzentrisch zueinander an, wobei beide an ihren Enden miteinander in Verbindung stehen (D. R.-Patent Nr. 196519). Die Vorrichtung zeigt alsdann die aus Fig. 7 ersichtliche Gestalt. c^1, c^2 sind die beiden zylindrisch konzentrisch zueinander angeordneten Rohre, zwischen denen ein ringförmiger Zwischenraum verbleibt. I ist der in den Boden l^1 eingelassene Heizmantel des Rohres c^1, dem Rohr c^1 ist durch die beiden knopfförmigen Teile d^1, d^2 nach außen verschlossen. d^2 besitzt Füße n, mit denen die

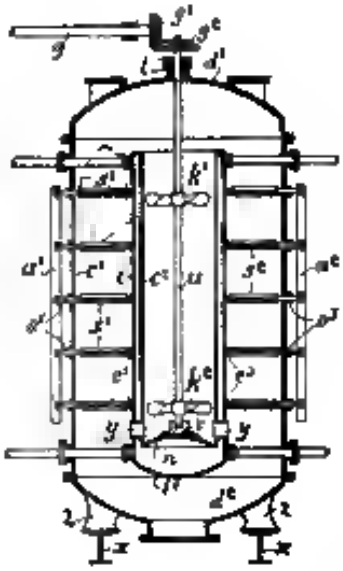


Fig. 7

ganze Vorrichtung auf den Trägern x, x ruht. c^2 läuft unten in den kuppelförmigen Teil w aus, auf dem sich der Lager v für die Welle e der Schraubenflügel k^1, k^2 befindet und steht durch Stützen y mit dem ringförmigen Raum von c^1 in Verbindung. Auf der hohlen Hohlwelle e ist das konische Rad g^1 befestigt, das von dem konischen Rade g^2 der Antriebswelle seine Drehbewegung erhält. In dem von beiden Rohren gebildeten Raume befinden sich Siebe (e^1, e^2). Diese sind mit je einem Stange starr verbunden, die bei e^1, e^2 an der äußeren Wendung von I drehbar gelagert sind. o^1, o^2 sind durch e^1 hindurchreichende Stopfhülsen. Hebel und Stangen gestatten die Siebböden zu und abzuklappen (vergl. die strichpunktierte Zeichnung). Bei Inbetriebsetzung der Vorrichtung werden die Siebe in die angedeutete Lage geklappt, dann füllt man den Apparat mit kaltem Wasser, nachdem man zu, worauf man zwecks Erzeugung der Kreisbewegung des Wassers die Schraubenflügel k^1, k^2 laufen läßt. Das Mahlgut wird allmählich eingeschüttet und entsteht so in dem Apparat ein wirbelnder, gleichmäßiger Strom von Mehl und Wasser. Zwecks Abstreichens des Leimgutes auf den Siebböden rückt man die Antriebswelle ab, unterbricht dadurch die Drehbewegung der Welle und bringt die Siebböden in die vorgezeichnete Lage, worauf man nach Ablassen des Wassers Dampf auf das Leimgut einwirken läßt. Nach dem Hochklappen der Siebe wird das Mehl eventuell mit heißem Wasser behandelt und dann von neuem auf den horizontal eingestellten Sieben ausgebreitet.

Hier ist auch die Maschine zur Herstellung von Gelatine aus Fellen oder Häuten von William Cormack in Kirkbank und James Grey Flowerdew Lowson in Peltor (Schottland) zu gedenken, die den Gegenstand des schwedischen Patentes Nr. 27392 (finnisches Patent Nr. 32b095) bildet und aus einem mit einer Zuleitung für das Lösemittel verbundenen Zentrifuge besteht, in der die Gelatine gelöst und aus der sie während des Betriebes abgezogen werden kann. Zweckmäßig ist die Zuleitung zur Zentrifuge als Dampfrohr eingebildet, in das ein Rohr zur Zuführung von heißem Wasser einmündet.

Der Apparat von Ludwig Thinle in Hellend (Michigan) zur Gewinnung von Gelatine und Leim aus solche enthaltendem Material besteht im wesentlichen

aus einem dampfdichten Behälter einem mit Oeffnungen in den Wandungen eingestattenen Einsatz zum Aufnahme der Rohmaterialien, nimmt in dem Inhalt Wasser führenden Rohr mit Brausen, einem leinen Dampfeinblasen heleitenden Rohr einer Dampfherzvorrichtung, die das Wasserrohr zum Teil umgibt und einem Dampfzuführungsrohr (amerikanisches Patent Nr. 989876).

Zwecks schneller Extraktion und damit Gewinnung eines tadellosen Produktes wendet Joseph Lehmann in Paris eine kontinuierlich rotierende archimedische Schraube aus perforiertem Material, Drahtgeflecht oder dgl. an, die an dem einen Ende die zu extrahierenden Stoffe aufnimmt und sie durch den hochgelegenen Wasser führt, während am anderen Ende die unlöslichen Rückstände durch spiralförmige Flügel nach außen entfernt werden (D. R. Patent Nr. 215442, schweizerisches Patent Nr. 45131, französisches Patent Nr. 398598).

Ferner können auch Gelatine oder deren oben oder anderen angegebenen Wege erhaltenen [illegible] Leim- oder Gelatinelösungen mit Ihlin oder [illegible] [illegible] [illegible] Verfahren vorteilhaft (geblaucht, geklärt) werden.

So empfiehlt Dr. Georg Kassner in Breslau mangansauren Baryt zum Bleichen dieser Lösungen, indem er letzteren fein gepulverten mangansauren Baryt zumischte und darauf unter beständigem Einleiten von Kohlensäure auf etwa 100° C. erwärmte (D. R.-Patent Nr. 31666).

Zink und Oxalsäure sind die Mittel, die nach J. Widmer in Wiesbaden eine Leim- oder Gelatinegallerte außerordentlich gut zu bleichen vermögen (D. R.-Patent Nr. 4814b).

Weiterhin hat Peter Cooper Hewitt in New York in Vorschlag gebracht, Leimbrühen in der Weise zu reinigen, daß man ihnen eine neutrale alkaliminhaltige Lösung von Kasein zusetzt und letztere unter fleißigem Umrühren des Gemisches durch Neutralisieren eventuell unter gleichzeitigem Erhitzen zum Gerinnen bringt. Das ausscheidende Kasein verbindet sich mit den Verunreinigungen des Leims und schlägt sie nieder. Die Lösung wird alsdann mit schwefliger Säure oder hydroschwefliger Säure gebleicht. (D. R.-Patent Nr. 85340, britisches Patent Nr. 13369/1894, amerikanisches Patent Nr. 527831.)

Um den Leim von sämtlichen Verunreinigungen (Salze, Protoalbumin, Nukleoproteide, Seife, redizierende Substanzen) zu befreien, löst Dr. W. S. Sadikoff in Petersburg den Leim zunächst in kaltem gesättigten, ihn nicht fällenden Neutralsalzen (Kochsalz, Chlormagnesium, Salmiak, Kalisalpeter, Natronsalpeter, Rhodansalze usw.) und fällt ihn alsdann mit Säure. Der mit [illegible] Niederschlag wird gewaschen, in seiner alkoholischen Lösung gebrüht und aus dieser durch Neutralisation wiedergeschlagen und gewaschen (D. R. Patent Nr. 166904, britisches Patent Nr. 24984/1905, französisches Patent Nr. 356849).

Klare Gelatine soll man immer nach Dr. Siegfried in Leipzig dadurch gewinnen, daß man die wässrigen Lösungen der rohen Gelatine mit Aetzalkalien, Ammoniak oder wasserlöslichen organischen Basen (Aethylamin) oder den Alkali- bezw. Ammoniumsalzen mischt und von den entstandenen Niederschlägen trennt (D. R.-Patent Nr. 185802).

Das basische Zinksalz der Formaldehyd-Sulfoxylsäure (mit oder ohne Zusatz von organischen oder anorganischen Säuren) dient ferner nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. zum Bleichen von Leim (D. R.-Patent Nr. 187261, britisches Patent Nr. 4049/1907, französisches Zusatz-Patent Nr. 7362, amerikanisches Patent Nr. 867167, österreichisches Patent Nr. 33806). Darnach soll der Leim oder die Leimbrühe auf etwa 100° in einem Siedekessel erhitzt und dann unter Umrühren das genannte, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Salz eingetragen werden. Nach wenigen Minuten ist die Bleichung erfolgt. Auf einen Sud der etwa 1000 kg fertige Leimgallerte ergibt, rechnet man 2 kg des Salzes.

Eduard Honik in Altenburg (Sachsen-Altenburg) verbindet die Extraktion des Leims mittels schwefliger Säure mit der Klärung durch ein Klärsalz (schwefelsaure Tonerde, Alaun, phosphorsaurer Kalk). Alsdann wäscht man bis zur Neutralität aus (D. R.-Patent Nr. 234859).

Sodann behandelt Adolf Ambrer in Gera die Leimlösungen unter Umrühren und Erwärmen mit Bariumsuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, worauf er die erhaltenen Niederschläge abtrennt und die Lösung zur Trockne eindampft (österreichisches Patent Nr. 11491).

Bleisubacetat (entstanden durch Einwirkenlassen von Bleizucker auf Bleihydroxyd) verwendete John Ernest Kunitz in Santa Cruz (Kalifornien) zur Behandlung der heißen Leimlösungen, die er nicht in kaltem Zustande auf durchlochte Gestelle aufbrachte und schwefelte (amerikanisches Patent Nr. 540500).

Zuerst mit Schwefelsäure und dann mit Bariumhydroxyd versetzte Gino Battista Marin Spigno in Genua Leim- oder Gelatinelösungen und bewirkte auf diese Weise eine gleiche Entkalkung. Das Absetzen des Kalziumkarbonats geht beim Rühren der Masse vor sich, worauf er filtriert und dekantiert (österreichisches Patent Nr. 40839, französisches Patent Nr. 397804).

Louis Lefrann und Jacques Lefrane raffinieren Leim, Gelatine und Osseïn in der Weise, daß sie diese erst der Einwirkung von nascierendem Sauerstoff (aus Wasserstoffsuperoxyd, Bleidioxyd, Permanganat usw.), dann derjenigen schwefliger Säure in Gegenwart von Zink, weiterhin derjenigen von Flußsäure aussetzen und schließlich mit Basen oder Karbonaten der Erdalkalien behandeln (französisches Patent Nr. 420726).

Ferner ist hier das Verfahren von John Henry Utley in Camden (New Jersey) zu nennen. Dieser filtriert die zu bleichenden Gelatine- oder Leimlösungen durch mit Wasserdampf oder heißem Wasser behandelte Holzkohle (britisches Patent Nr. 28297/1909, französisches Patent Nr. 410111). Eine weitere Ausbildung dieses [illegible] Patentanspruches angegeben, zum Ausführung des erwähnten Verfahrens geeigneten Apparates zeigt die britische Patentschrift Nr. 14360/1910 (französisches Zusatzpatent Nr. 12769) des zuletzt genannten Erfinders.

Fuchsiesen Leim endlich erhält Joseph Lehmann in Paris dadurch, daß er in einem geeigneten Apparat das Leimgut der Einwirkung von heißem Wasser aussetzt und die erhaltenen Lösungen filtriert (britisches Patent Nr. 1865/1909, amerikanisches Patent Nr. 964980).

Eine Reihe von Apparaten sind konstruiert worden, um die Schwierigkeiten des Trocknens des Leims bezw. der Gelatine zu überwinden.

So lernen wir aus der Patentschrift Nr. 17365 (H. Scheidermantel in Landshut [Bayern]) einen Apparat kennen, in dem die Leimrahmen auf beweglichen Rollwagen untergebracht werden. Zum Trocknen dient heiße Luft, die so zugeführt wird, daß der trockenste Leim der stärkst erwärmten Luft entgegengeführt wird. Dadurch wird erzielt, daß eine erhöhte Temperatur angewendet werden kann. Die Rollwagen sind in einem anschließenden engen Schlauch untergebracht, so daß eine große Luftgeschwindigkeit bei relativ kleinen Mengen entstehen muß und andererseits durch kleine Oberflächen die Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung vermieden werden. Zweckmäßig ist der Apparat so konstruiert, daß eine Vortrocknung des Leims mit atmosphärischer Luft in beliebigem Umfang erfolgen kann.

Digitized by Google

Der Trockenapparat von F. Kinnandt und A. Lautsch in München für Leim oder Gelatineblätter besteht aus einem mehreren Etagen aufwindenden Behälter, durch den durch einen Ventilator Luft zum Trocknen hindurchgesaugt wird (britisch Patent Nr. 20755/1891).

Peter Cooper Hewitt in New York behandelt heiße Leimlösung zwecks Gelatinierung, indem er sie auf Hülse umhüllender Zylinder durch Einwirkung gekühlten Leines kühlt (D. R.-Patent Nr. 81285, britisches Patent Nr. 11426/1894, amerikanisches Patent Nr. 521371).

Thomas Lawson in South Down (Devon, England) trocknet Gelatine in der Weise, daß er die Gelatine in dickflüssigem Zustande durch eine gelochte Platte preßt und darauf unter der Einwirkung von Hitze bringt. Der zum Zerteilen der Gelatine erforderliche Apparat besteht aus zwei aufrecht stehenden, miteinander verbundenen und im Kreise drehbaren Zylindern, die untereinander mit drei Oeffnungen versehenen Platten so angeordnet sind, daß sich die Zylinder mit zwanzig der Oeffnungen decken können. Ein ihn die mittleren Oeffnung montierter Kolben wird in dem jeweils unter dieser befindlichen gefüllten Zylinder auf- und niedrigbewegt, um den Inhalt aus diesem Zylinder durch eine Oeffnung in der Grundplatte in das Austrittsrohr, das an seiner Mündung mit gelochten Platten versehen ist, zu pressen, so daß die Gelatine in Form von Stäben aus der Presse austritt und gleichzeitig die zweite Zylinder gefüllt wird (D. R.-Patent Nr. 112112, britisches Patent Nr. 1263/1899).

Einen Zusatz von Benzin, Terpentinöl oder anderen flüchtigen Leim- und Gelatinelösungen, ohne sie auf heißen Flächen, Dampfwalzen u. dgl. trocknet (D. R.-Patent Nr. 57700).

Zwecks raschen Erstarrens lassen Schill & Schlichtenmann in Stuttgart die flüssige Gelatine in auf dünnbreiige Konsistenz abgekühlte Form aus einem mit Auflösöffnung versehenen Kasten mittels Druckwirkung austreten und auf eine Unterlage in regelbarer Schichthöhe aufströmen. Dadurch werden Platten jeglicher Dicke erzeugt, ohne daß sie auf der Unterlage anhaften. Zweckmäßig wird der Boden des Aufnahmebehälters angewärmt, um den Abfließen der breiigen Masse zu erleichtern (D. R.-Patent Nr. 119022, englisches Patent Nr. 4937, schweizerisches Patent Nr. 21459, britisches Patent Nr. 16300/1900). Ferner bringen die Genannten die flüssige Gelatine auf ein Metallumspannband auf, das über und unter Kühlbehältern als weiche auch die zum Tragen des Bandes dienenden Schienen ausgebildet sein können, hinweggeführt wird (D. R.-Patent Nr. 119477).

John A. Jaut in Syracuse (New-York) kocht alle Leime oder Gelatinelösungen bis zu 43—50% an Leim bezw. Gelatine enthaltend, worauf die Trocknung bei 17° F. vorgenommen wird (amerikanisches Patent Nr. 536633).

Die kontinuierliche Herstellung von stab- oder streifenförmigem Leim führt Lovell Lazel Kelsey in Guilford (V. St. A.) in der Weise durch, daß er in fortlaufender Folge heißflüssige Leimmasse plötzlich in einer zähflüssigen halbfestes Zustand versetzt und gleich darauf in mehrere, einem Trockenzweck nutzende Streifen oder Stäbe zerlegt (D. R.-Patent Nr. 119608, britisches Patent Nr. 17966/1900, amerikanisches Patent Nr. 669379).

Fig. 8 zeigt einen Apparat zur Herstellung von Leimprodukten, bei der eine Transportvorrichtung die Leimlösungen von dem Herstellungsapparat aufnimmt, an kondensierend

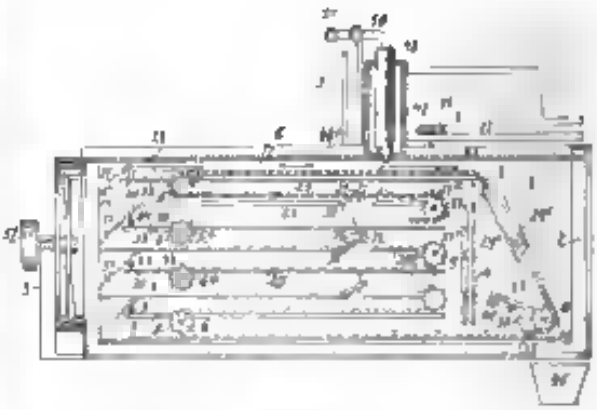


Fig. 8 (D. R. P. Nr. 136434).

lich durch einen Kühlraum führt und schließlich in völlig trockenem, unklebrigem Zustand abliefert (D. R.-Patent Nr. 136434, britisches Patent Nr. 15856/1901, amerikanisches Patent Nr. 760379). Die Vorrichtung besteht aus dem am offenen Ende 2 offenen Gehäuse 1, das am anderen Ende mit einem Flügelventilator 3 ausgestattet ist. Die durch diesen Ventilator in den Behälter 1 erzeugte Luftstrom wird durch geeignete Kühlschlangen 4 oder dergl. auf die zuträgliche niedrigen Temperatur und Trockenheit erhalten. Zwei endlose Gelenkketten 6 die über Kettenräder 7, 8, 9 und 10 laufen, stellen die Transportvorrichtung vor. Der Antrieb der Ketten geschieht durch Räder 9, die durch geeignete, mit dem Gehäuse gelagerten Kegelräder angetrieben werden. Die Vertikalwellen 11 besitzen an ihren oberen Enden Schneckenräder 19, die durch Schneckenspindeln bewegt werden, die auf der Querwelle 21 sitzen. Um ein Lockern der Gelenkketten zu verhindern, sind Spannhebel vorgesehen, mit deren Stützpunkten sie die Kettenräder 8 gelagert. Die Spannhebel besitzen Arme, die mit Gehäuse beweglich Federn verbunden sind. Mittels dieser federnden Hebel werden die Kettenräder stets in straffem Eingriff mit den Ketten gehalten. Die Netzmulden 28 sind mit den Ketten verbunden und bewegen Räder, die auf Schienen 29 laufen, die mit gelenkigen Zungen 30 und 31 versehen sind. Letztere gestatten den Mulden abwechselnd von einer Transportseite auf die andere zu gehen. Die Gelenkketten bewegen sich in der durch Pfeile angedeuteten Richtung und wenn die Mulden gegen die Führungen 37 stoßen, so gleiten sie an diesen herunter, öffnen dabei die Zungen 30 und gehen durch die dadurch entstandenen Oeffnungen in die Schienen auf die nächst niedrigen Schienen. Hierauf schließen sich die Zungen selbsttätig. Die Mulden bewegen sich dann in entgegengesetzter Richtung bis zu den Zungen 31 hin. Am Ende der unteren Schienen werden die Mulden in den Behälter 46 entleert und zwar mittels der auf die Welle 39 befestigten Arme 38. Die flüssige Leimlösung oder dgl. Masse wird mittels einer Druckpumpe oder dgl. durch Rohre 50 und 51 dem Behälter 48 zugeführt und dort durch den Kühlmantel 47 verdichtet. Dann tritt sie unter Druck durch die Mundstücke 48a in halbfestem, zusammenhängenden Form aus und fällt in Form von Streifen, Stangen oder Stäben auf die Mulden 38, die sich langsam und beständig durch das Gehäuse bewegen, wobei die Leimprodukte getrocknet werden, indem ein Feuchtigkeit von dem durch den Ventilator 3 erzeugten und gekühlten Luftstrom aufgesaugt wird.

Abziehbilder in Gelatinehäuten (Gelatine-Filme) erhält man nach der Erfindung von Max Kuhnt in Berlin (D. R.-Patent Nr. 134110) dadurch, daß man den flüssigen Material auf einer wandernden Unterlage aufträgt

während diese unter Abwickelung von einem Haspel in wagerechter Ebene geführt wird. Dabei wird die nun biegsamen Metallblech (z. B. Metallblech) bestehende und mit der Schicht bedeckte Unterlage zusammen mit einer dünnen unteren Längskante geführte Kette einer Bildung neuen Luftinder Gummidurchlassenden Abmessung durch Windungen auf einen anderen Haspel aufgewickelt, der so gangert ist und angetrieben wird, daß sein mit der Bewickelung zusammenhängender Durchmesser die wagerechte Richtung der wandernden Unterlage sicht bestimmt und die gleichmäßige Bewegung der Unterlage ermöglicht. Die hierzu erforderliche Vorrichtung besteht zweckmäßig aus einem auf der ersten bewegbar gelagerten Anker, der die Bahn aufwickelnden Haspels stützenden Vollkegel und einem Hohlkegel, deren äußere bzw. innere Kegelflächen mit Spurlgängen versehen sind, die miteinander und mit denen von dem Winkel der Bahnen übereinstimmen, wobei zwei längsweise verschiebbar gelagerte Wellen, die an den Enden Reibungsräder tragen, die auf der Spiralgängen beider Kegel laufen, die Drehung auf die Kegel und somit auf den Haspel übertragen.

Einen ähnlichen mit Dampf oder dgl. geheizten, drehbaren Trommel bedient sich Ch. Hutchinson Parkes in Brooklyn (britisches Patent Nr. 1344/1904) zum Eindampfen von Gelatinelösungen.

Weiterhin hat Hermann Schimmel in Groß-Lichterfelde Leim dadurch fertig gemacht, daß er ihn durch einen und denselben Luftstrom der im Kreislauf abwechselnd Leimentfernung und Luftregenerierungsstellen bestreicht, aus dem gelösten in den festen Zustand überführt. Am vorteilhaftesten wird das Verfahren so ausgeführt, daß an allen Leimentfernungs- und Luftregenerierungsstellen möglichst gleiche Bedingungen durch den Richtungswechsel des Luftkreislaufes hergestellt werden (D. R. P. Nr. 232715 Franz. Patent Nr. 428980). Das Verfahren wird in einem geschlossenen Raume durchgeführt, der durch eine Längszwischenwand in zwei Räume geteilt ist. In den beiden letzteren werden Wagen, die die Leimtafeln tragen und zwischen den Wagen transportable Behälter mit hygroskopischen Materialien angeordnet. In der Zwischenwand befindet sich ein Ventilator, der den Luft über die Wagen und die Behälter hinwegzuströmen zwingt.

Endlich trocknet J. Kitsee in Philadelphia Leim in der Weise, daß er den flüssigen oder halbflüssigen Leim in einer dünnen Schicht aus einem Behälter herabfließen läßt, wobei ihm während des Herabfließens die Hauptmenge der Flüssigkeit entzogen wird. Die so gebildeten dünnen Platten werden sodann auf eine Trommel oder dgl. aufgewickelt und dabei die einzelnen Schichten durch mit Talkum, Magnesia oder dgl. bestreutes Papier vor dem Zusammenkleben geschützt (amerikanisches Patent Nr. 883722).

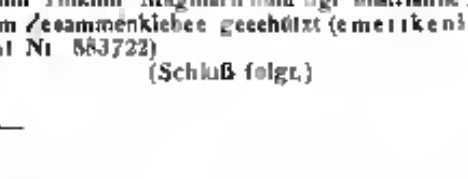
(Schluß folgt.)

Referate.

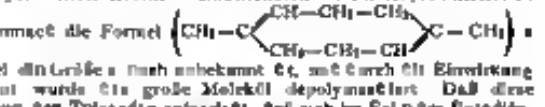
C. Harries: Ueber das künstliche Kautschuk vom wissenschaftlichen Standpunkt. (Vortrag gehalten auf der Jahresversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Breslau 1912.)

Der Vortrag bildet gewissermaßen die Fortsetzung zu dem vom Redner auf einer früheren General-Versammlung des Vereins in Danzig gehaltenen über die Chemie des natürlichen Kautschuks. Der erste Teil der eine historisch-kritische Zusammenfassung schon bekannter Tatsachen darstellte, sei an dieser Stelle nur kurz skizziert. Das Ausgangsmaterial zur Bereitung künstlicher Kautschuke ist die seit etwa 50 Jahren bekannte Isoprene, sowie seine Homologen, die „Butadiene". Den ersten Kautschuk aus Isopren haben 20 Jahre später Bouchardat und Tilden erhalten durch Einwirkung von HCl. Ihre Priorität wird anerkannt mit dem Vorbehalt, daß es seitdem keinem Forscher mehr gelungen ist, diesen Befund zu bestätigen. Von etwas mehr als 2 Jahren begannen die Erfolge der exakteren Bearbeitung des Problems seitens der Elberfelder Farbenfabriken und der Vorlängerschen Werke. Die Ausgangskohlenwasserstoffe wurden leicht und billig zugänglich gemacht und eine Reihe von Methoden zu ihrer Polymerisation gefunden. Zwischen aber diese künstlichen Produkte als wirkliche Kautschuke gelten können, das ließ sich in Zeit von Bouchardat und Tilden noch garnicht beurteilen. Dafür bietet nur jetzt die Ozonmethode die nötigen Kriterien. Der Vortragende wies kurz hin auf die bisher erfolgreichen Arbeiten mittels dieser Methode bei dem Gebiete der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Zur Charakterisierung als wirklicher Kautschuk gehört außer einem bestimmten Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel vor allem noch eine Reihe ganz bestimmter Eigenschaften des Ozonids; es muß bei der Zersetzung mit H_2O eine Spaltungskurve liefern, wie das natürliche Kautschukozonid und die Spaltungsprodukte müssen in demselben bestimmten Verhältnis wie bei diesem auftreten. Als Probe kommen in Betracht bei Isoprenkautschuk Levulinaldehyd und Levulinsäure, bei Kautschuken aus anderen Butadienen homologe Verbindungen. — Nach diesen Gesichtspunkten hat sich tatsächlich die chemische Identität der synthetischen Isoprenkautschuke mit dem natürlichen ergeben, wie auch in den Kurven übereinstimmend zum Ausdruck kommt. Der Natriumisoprenkautschuk liefert dagegen eine durchaus abweichende Kurve, wie auch ganz andere Spaltungsprodukte, und also seiner chemischen Natur nach nur vom normalen Kautschuk völlig verschiedenes Produkt angesprochen werden, so über auch dem anderen gleicht. Auch der durch Erhitzen von α-Methylbutadien gewonnene sogenannte Piperylenkautschuk weicht nicht unwesentlich vom Isoprenkautschuk verschieden. Wenngleich die Inertheit so ähnlich der Gutta-percha bei der Kurve und Spaltungsprodukten dem Kautschuk überraschend ähnlich erscheint.

Die Frage nach der chemischen Konstitution der normalen künstlichen Kautschuksorten läßt sich jetzt mit ziemlicher Sicherheit beantworten. Es sind dafür zwei Gründe gegeben. Der Abbau von Harries über das Ozonid zu 1,4-Dicarbonylverbindungen und der Aufbau aus bekannten Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen. Daraus folgt zunächst, daß das Kautschukmolekül nur 2 oder mehr Isopreneinheiten unter Aufhebung jeweiliger Doppelbindung entstanden ist und also nur ein ringförmiger Gebilde sein kann, bei dem die Gruppe $CH_2-C=CH-CH_2-CH_2-CH$ in regelmäßig wiederkehrt. Ueber den genaueren Mechanismus dieser Ringschließung gibt das Verhalten des Dimethylendiäthylkautschuks Aufschluß. Bei der Spaltung seines Ozonides erhält man Acetylaceton und nur 1 Spaltstück, woraus folgt, daß auch hier das Kautschukmolekül ringförmig sein muß. Dies ist nur möglich, wenn man für das Zusammentreten der Butadienmolekül das Thielsche Schema der 1-Additionsreaktionen zu Grunde legt.



Die Polymerisationsfähigkeit des Butadiens erscheint also als eine Funktion ihrer konjugierten Doppelbindung im Sinne des Thielschen Schemas. Hierzu ist es noch ohne weiteres verständlich, daß das Piperylen einen anderen Kautschuk als das Isopren erzeugen muß. Die Methylgruppen stehen hier an einfach gebundenen beim Isoprenkautschuk an doppelgebundenen Kohlenstoffatomen. Die Frage, wie der Ringsystem in den normalen Kautschuken vorliegt, wird in folgender Weise gelöst. Durch die Bildung eines Dimeriden $C_{10}H_{16}O_2$, dessen Formel durch zahlreiche Molekulargewichtsbestimmungen gesichert ist, wird der zweifach ungesättigte Aufbau als Grundkörper schon höchst wahrscheinlich. Dem Isoprenkautschuk kommt demnach die Formel



zu, wobei die Größe n noch unbekannt ist, und durch die Einwirkung des Ozons wurde ein großes Molekül depolymerisiert. Daß diese Vorstellung den Tatsachen entspricht, läßt sich im Falle des Butadiens experimentell nachweisen. Sein Ozonid ist nämlich identisch mit dem der 1,5-Cyclooktadiens von Willstätter. Die Spaltungskurven zeigen eine gewisse, innerhalb der Versuchsfehler liegende Abweichung beim ersten Punkt und bei der Spaltung erhält man die gleichen Mengen Bernsteinsäurealdehyd. Nun läßt sich noch die merkwürdige Uebereinstimmung zwischen den Ozoniden der Guttapercha und des Kautschuks erklären. Beide müssen Polymere desselben Grundkohlenwasserstoffes sein. Der Unterschied liegt nur in der Molekulargröße. Der Vortrag schließt mit einem erfreulichen Aus-

Digitized by Google

blick auf die Möglichkeit der Entstehung einer großen neuen Industrie, wie für diese wissenschaftlichen Untersuchungen hinderlich oder sogar

F. Hofmann: Der synthetische Kautschuk vom Standpunkt der Technik. (Vortrag Freiburg Verein deutscher Chemiker.)

Dem Auftrag Vorstand des wissenschaftlichen Laboratoriums der Elberfelder Farbenfabriken gelang es im August 1909 zuerst, das Problem des künstlichen Kautschuks zu lösen, nachdem er in dem weitblickenden Chef der Farbenfabriken, Geh. Rat Duisberg, den nötigen Gleichsinn gefunden hatte. Das Zusammenschweißen der Einzelmoleküle der Butadiene zum Polykomplex der Kautschuks gelang durch Anwendung von Wärme. Es wurden auch neue Wege eingeschlagen zum Aufbau der Butadiene, die — von der Steinkohle bzw. dem Alkohol ausgehend — über mehr oder weniger umfreiende Zwischenprodukte zum Ziele führten. Bei der Polymerisation spielen „Begunstiger" (Katalysatoren) eine bedeutende, sogen. „Antidörper" dagegen, Stoffe der Polymerisation entgegenarbeiten, eine schädliche Rolle. — Bereits Anfang September 1909 überbrachte Hofmann das neue Material dem Direktor Dr. Garland der Continental Caoutchouc und Gutta-Percha Comp. in Hannover, dieser viel erfahrene Fachmann bestätigte als erster daß in dem Produkt wirklich Kautschuk vorliege. Anfang gewiß bestimmt, daß die Zeit kommen wird, in der das synthetische Material neben dem natürlichen Pflanzenkautschuk eine wichtige Rolle auf dem Weltmarkt spielen wird. Es werden jährlich für 3 Milliarden Mark Kautschukwaren angefertigt, in dem Umfang für 1 Milliarde Rohgummi verbraucht wird. Das Kautschukproblem ist also, was den Geldwert angeht, weitaus das größte, das Chemie die chemisch-technische Welt beschäftigt hat, aber es sind noch gewaltige Schwierigkeiten zu überwinden. — Bei seinen jahrelangen Beschäftigung mit den hochinteressanten, aber auch noch überaus rätselreichen Polymerisationsvorgängen ist Autor zu der Ansicht gekommen, daß die Pflanze ähnliche Wege geht wie die Synthese im Laboratorium, die Annahme daß in den Kautschukliefernden Pflanzen primär Butadiene erzeugt werden, die dann unter dem polymerisierenden Einfluß der Terpenenzyme — in Begleitung von noch unbekannter Katalysatoren der lebenden Pflanzenzellen — in Kautschuk übergehen, scheint nicht ungerechtfertigt. Auch für Terpene und Harze bilden möglicherweise die Butadiene die Bausteine. Es hat etwas ungemein Beunruhigendes, sich zu denken, daß die Pflanze nur einfach dimolekulare Butadiene zu bilden braucht, um aus ihnen — ganz nach Belieben — Terpene, Harze, Kautschuk oder Chlorophyll aufzubauen. —d

F. W. Hinrichsen, Berlin: Aus den Chemie des Kautschuks. (Vortrag Verein deutscher Chemiker Freiburg.)

Der Vortrag behandelt neuerdings im Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde ausgeführte Versuche über chemische Umsetzungen des Kautschuks und Analyse von Kohlenstoffschwefel und Kautschuk-waren. Eine Reihe von dargestellten Derivaten des Kautschuks wurden als Präparate vorgelegt, z. B. Verbindungen des Kautschuks mit den Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren. Aus dem bedeutenden Tetrabromid bildet sich bei Behandlung mit alkoholischer Natronlauge als rotbrauner bromfreier Körper der vermutlich einen neuen Kohlenwasserstoff darstellt. Die Reaktion mit Halogenen wird maschinell in hohem Maße durch das Licht beeinflußt. Für die Theorie der Vulkanisationserscheinungen sind Versuchsreihen von Interesse, die das Kautschuk mit Schwefelchlorür und Schwefel eingeht, aus dem Schwefelchlorürprodukt entsteht mit alkoholischer Natronlauge unter Salzsäureabspaltung ein Sulfid. Die analytischen Untersuchungen erstreckten sich besonders auf die Ausarbeitung der verschiedenen Bestimmungsverfahren, die in der Literatur zur direkten Kautschukbestimmung vorgeschlagen sind. Hierbei wurde eine größere Anzahl von Fehlerquellen aufgedeckt, so daß die bisher durch sicheren Arbeitsmethoden zur unmittelbaren Kautschukbestimmung und nicht einmal ganz gut gelten können. Für Rohkautschuk scheint ein neues Verfahren, das auf der Bromierung in Chloroformlösung unter Einführung und Füllung des Bromids mittels Bromin beruht, wenigstens Aussicht auf Erfolg zu versprechen. Indessen muß in Zeit noch immer die Individual-Analyse der einzelnen übrigen Bestandteile ermittelt werden und der Kautschukgehalt als Differenz von 100% berechnet werden, als die brauchbarste gelten.

F. W. Hinrichsen, Berlin: Zur Kenntnis des Systemes Kautschuk-Schwefel. (Vortrag Bunsen-Ges. Heidelberg.)

Der Vortragende berichtet zusammenfassend über die in neuerer Zeit im Kgl. Materialprüfungsamt zu Lichterfelde ausgeführten Versuche zur Theorie der Vulkanisationserscheinungen des Kautschuks. Entnehmen man die Gleichgewichte zwischen Kautschuk und Schwefel vom Standpunkt der chemischen Kinetik, so kommt man zu der Auffassung, daß im ersten Augenblick des Zusammenbringens der Komponenten physikalische Adsorption, im Laufe der Zeit sodann noch eine chemische Bindung eintritt. Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion hängt ab von der Temperatur, die Umsetzung erfolgt auch bereits bei gewöhnlicher Temperatur, allerdings sehr langsam. Es gelang z. B. beim 1-jährigen Lagern von Kautschuk-Schwefelmischungen bei Zimmerwärme deutliche Vulkanisation nachzuweisen, besonders im Lichte und bei Gegenwart katalytisch wirkender Zusätze wie Bleioxyd. Auch die umgekehrte Reaktion, Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk, scheint unter geeigneten Versuchsbedingungen praktisch durchführbar zu sein. Z. B. gelang es, den Schwefel von vulkanisiertem Kautschuk zu geben durch Schmelzen mit Natrium bei Gegenwart als doppelter Menge Natriumsulfid unter Druck von 2,5% und unter 1,5% herauszutreiben. Das erhaltene Produkt ähnelte in seinen Eigenschaften erheblich mehr vulkanisiertem Kautschuk.

Patent-Bericht.

Chemisch-Technische Vorlesungen. (Patentklasse 12.)

D. R. Patent 211 [illegible] v. 13. 3. 1910. Dr. A. Wohl in Danzig. Empfehlung Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Acetylcellulosen. Die Acetylcellulose löst sich bei unter anderen leicht in Chloroform und Aceton, über ihre Löslichkeit in Essigsäureäthylester widersprechen sich die Angaben der Literatur. Es wurde nun gefunden, daß die von Amylessigsäuremethylester außer ordentlich reichlich unter Bildung einer viscosen Lösung aufgenommen wird, um der sie durch Verdunsten in zusammenhängende Filme leicht überführbar ist. Die leichte Verdunstung des Amylessigsäuremethylesters bietet dabei noch einen besonderen Vorteil. Weniger reichlich löslich oder immer noch weniger löslich als in Essigsäureester oder Estern höherer Säuren ist die Acetylcellulose in Amylessigsäureäthylester. Natürlich können noch andere Acetylcellulose lösende oder quellende Mittel diesen Lösungen beigegeben werden. S.

D. R. Patent Nr. 241 [illegible] vom 19. V. 1910. La Société de Hardéline Société anonyme in Hardéline (Belg.). Filter für Gase oder aus Flüssigkeiten aus Hauptsächlich aus Einzelelementen mit radialen Rippen. Unterhalb der Gesamtfördergut aufgenommenen Elemente sind radiale Kanäle angeordnet, die das Filtrat nach einem zentralen Abschlußventil leiten. Die Elemente bestehen in an sich bekannter Weise aus einem radialrippigen und einem plattenförmigen Teil, aus denen ersterem jedoch mit in seiner Höhlung mit radialen Führungsrippen versehen ist, auf deren freien Kanten der plattenförmige Teil aufliegt, so daß der Boden des radialrippigen Teils und der plattenförmige Teil gegen den auf ihn ruhenden Teil unter Druck gestützt werden. Dieser Teil ist von kanalartigen durchbrochenen angeordneten Löchern durchsetzt, deren kleinere Weiten gegen das Innere des Elements gerichtet sind und deren äußere dagegen größere Weiten durch die Filterflächen abgedeckt sind, wodurch die Filterfläche möglichst vollkommen ausgenutzt wird. Bei diesem Aufbau der Filterkanäle, in welchen die zu filtrierende Flüssigkeit vom äußeren Rande aus eintritt, ist unhöflicher Raum so klein als möglich vermieden, was deshalb wichtig ist, weil dem Verlust der zu behandelnden Flüssigkeit beim Zerlegen des Filters gering gehalten wird und außerdem der Aufbau sich auch außerhalb läßt, wobei die Abdichtung der Filterteilen zum Teil beim Zusammendrücken der Elemente erhalten wird. — Fig. 1 ist ein Längsschnitt

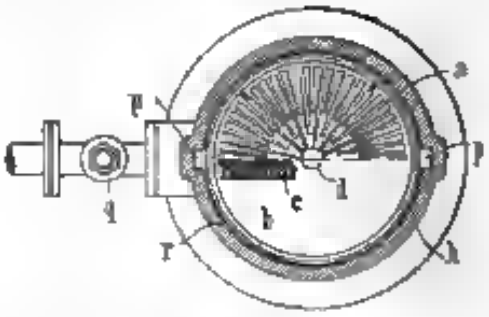


Fig. 1

der Filters. Fig. 2 zeigt einen Querschnitt nach der Linie X-X der Fig. 1. Fig. 3 veranschaulicht einige Einzelteile der Elemente in ihren Einzelheiten im Schnitt. Die Filterelemente A, die aus Metall, beispielsweise aus Aluminium bestehen, sind jedes aus zwei übereinanderliegenden Teilen zusammengesetzt und zwar 1 einer mit radialen Rippen versehenen Platte a (Fig. 2 und 3), die leicht konisch gestaltet ist, derart, daß die Stirnflächen zweier benachbarter Platten am Umfang der Elemente beim Aufeinanderschichten der letzteren zwischeneinander einen Raum von einigen Millimetern frei lassen, während sie in der Mitte sich berühren. 2 einer Platte b, die durch Schrauben an ersterer Platte befestigt ist, und der zwischen den oben erwähnten Rippen befindlichen Raum vollkommen bedeckt. Die beiden Teile a und b sind von konischen Öffnungen c durchsetzt, die so dicht wie möglich nebeneinander angeordnet sind, und durch die alle Filterelemente gleichmäßig aufsteigende filtrierte Flüssigkeit nach einer mittleren Durchbohrung d abfließt, die erhält-

---

[1]) Die Elberfelder Farbenfabriken beabsichtigen jetzt, zusammen mit der Hannoverschen Gesellschaft ein technisch-Herstellung synthetischen Kautschuks im Großbetrieb aufzunehmen. Die Erhöhung des Grundkapitals der letzteren Gesellschaft von 9 Millionen auf 12 Millionen Mark dürfte wohl damit in Zusammenhang stehen.

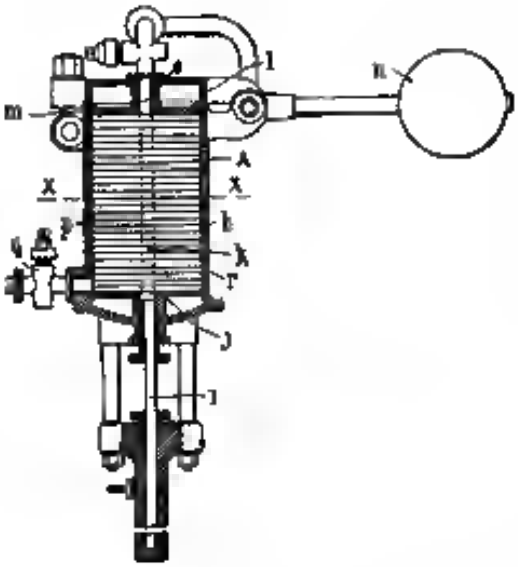


Fig. 2.

lich größer ist und den Sammelraum für den Abfluß der filtrierten Flüssigkeit bildet. Ein Filterstoff n aus einer oder mehreren Lagen von Baumwolle, Gaze u. dgl. ist über die Platten a und b gezogen und wird durch in kreisförmigen Nuten liegende Drähte oder Metallbänder l festgehalten, die den Stoff auf das Metall drücken. Rings um die mittlere Durchbrechung d ist der Stoff zwischen zwei Elementen eingeklemmt. Die einzelnen Elemente A sind in einem Gehäuse B übereinandergeschichtet, worin sie durch den Kolben i (Fig. 1) einer am unteren Ende des Gehäuses angeordneten hydraulischen Presse aufeinandergedrückt werden, derart, daß die Flüssigkeit von oben durch die Filterstoffe n hindurchgelangen kann. Der Kolben i ist an seinem oberen Ende mit einem zylindrischen Kopf j versehen, der gleichzeitig den durch die Durchbrechungen d gebildeten mittleren

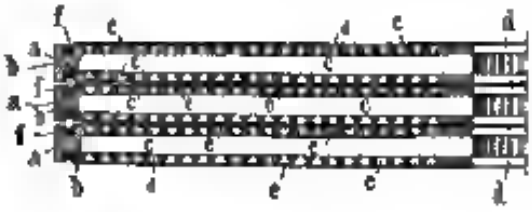


Fig. 3.

Sammelkanal k verschließt. Der hydraulische Druck wird während der ganzen Zeit des Filtrierens aufrechterhalten. Das Gehäuse ist oben durch einen Deckel l verschlossen, der durch Gelenkschrauben so in seiner Stellung festgehalten wird, als Gegengewicht n erleichtert das Abheben dieses Deckels. Eine in der Mitte des Deckels angebrachte Oeffnung o, die so den mittleren Kanal k anschließt, ist mit einer äußeren Rohrleitung verbunden und hat den Zweck, der filtrierten Flüssigkeit den Abfluß zu gestatten. Das Gehäuse B ist ferner mit Nuten p oder senkrechten Kanälen versehen, die sich über die ganze Höhe des ausdehnbaren Gehäuses bis auf einige Millimeter vom Ende erstrecken. In diese Kanäle tritt die zu filtrierende Flüssigkeit von außen durch Vermittelung einer Hahnes q unter Druck ein, und sie verteilen sich gleichmäßig zwischen den Elementen A. Die Anzahl der Nuten und der Rillen kann je nach der Leistungsfähigkeit des Filters verschieden sein. Die innere Fläche des Gehäuses B und den Boden des Deckels l sind oder einer Auskleidung r aus Kupfer versehen, die der Berührung der Flüssigkeit mit dem Metall des Gehäuses und des Deckels verhindert. S.

Britisches Patent Nr. 26027/1911. Sydney Charles Healy in Bentongrove und Max Adolph Gottfried Gottschlaeger in London und Tom Fassington Wooha Hood, Clerkenwell in London. Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung flüchtiger Flüssigkeiten. Naphtha oder Benzin, wie solche als Lösungsmittel in der Kautschukindustrie Verwendung finden, werden von solche enthaltenden Dämpfen durch Kondensation mit Wasser und Trennung der wässerigen Lösung in einer Kolonne mit darin anschließender Kammer wiedergewonnen. K.

Belgisches Patent 1373 v. J. 1912. La Soie artificielle Société anonyme française in Paris. Verbesserung in der Reinigung von Aetzalkalilösungen. Zellulose, z. B. Baumwolle oder Holzstoff, die als Rohmaterial in gewissen Industrien gebraucht wird, enthält beträchtliche Mengen Verunreinigungen, insbesondere Stoffe die von der Verarbeitung der Zellulose auf Kunstfäden entfernt werden müssen. Zu diesem Zwecke behandelt man die Zellulose mit Aetzalkalilaugen. Dabei reichert sich die Lauge schnell mit solchen Zellulosepräparaten an und wird unbrauchbar für weiteren Gebrauch. Verschiedene Verfahren zum Reinigen solcher Lauge sind bereits empfohlen worden, sie sind aber teuer und erfordern kostspielige Anlagen. Nach der vorliegenden Erfindung werden die unreinen Laugen mit geeigneten Salzen oder Verbindungen von Schwermetallen, besonders Kupfer, behandelt. Zum Beispiel wird verwendet Kupferhydroxyd in Aetzammon, Aetzkali oder Ammoniak, oder eine wässrige oder ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat oder anderen Kupfersalzen. Die löslichen Zellulosepräparate gehen mit dem Metallsalz einen gelatinösen Niederschlag, der von der Lösung getrennt wird. Die Lösung ist dann zu weiterem Gebrauch rein. Die Menge des zurückbleibenden Salzes wird durch einen Vorversuch ermittelt. B.

Französisches Patent 437 616. J. Dalpaek. Bad zum Bleichen von Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Spinnt man eine Kupferoxydammoniakzelluloselösung in eine konzentrierte Alkalibad, das zum Teil aus Karbonat bestehen kann, so erhält man Fäden, die je nach ihrer Dicke künstliche Seide oder künstliches Roßhaar darstellen. Die Fäden sind getränkt mit Kupfer und Alkali, welche man durch geeignete Waschen entfernt. Während des Aufwickelns der Fäden auf die Spulen ist das gefärbte Produkt dal indigoblau gefärbt, bei der Berührung mit dem ersten Waschbade ändert sich die Farbe und wird heller, gleichzeitig verliert die Fäden an Glanz. Nach der vorliegenden Erfindung wird den alkalischen Bädern Dextrin zugesetzt, welches in der Weise wirkt, daß die Fäden während des Waschens glänzend bleiben. Nach dem Trocknen haben die so erhaltenen Fäden einen höheren Glanz als die, welche nur mit alkalischen Flüssigkeiten erhalten worden sind. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent vom 24. 3. 1910. Fritz Wistinghausen in Tubize, Belgien. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kollodium. Die Mängel der künstlichen Seide, nämlich geringe Haltbarkeit und ungenügende Homogenität beim Färben, sind bekannt. Die Verwendung der aus Hülse von Kollodium hergestellten Seide ist außerdem durch allzu rauhen und wenig seidenartigen Griff beeinträchtigt. Ein Verfahren zur Vermeidung der oben angeführten Uebelstände würde daher große Bedeutung haben. Nach zahlreichen Versuchen hat der Erfinder ein Verfahren ermittelt, durch welches künstliche Seide ohne die angeführten Uebelstände erhalten kann. Der Erfinder hat festgestellt, daß wenn man die nicht denitrierte Seide in Wasser erhitzt, die Beschaffenheit der fertigen, also nach der vorliegenden Behandlung in einem gesonderten Operation denitrierten Seide verändert wird. Weitere Untersuchungen haben dann gezeigt, daß diese Aenderung der Beschaffenheit noch viel schneller und wesentlich vollständiger eintritt, wenn man dem Wasser wechselnde Mengen gewisser Körper wie beispielsweise Säuren, hinzugibt. Die angeführten Aenderungen der Beschaffenheit treten ein, wenn man die angeführte Behandlung entweder auf Kollodiumwolle oder auf nicht denitrierte Seide oder auf beide anwendet. Das vorliegende Verfahren wird vor der Denitrierung ausgeführt werden. Die benutzten Säuren werden in solchen Stärken angewendet, daß keine denitrierende Wirkung eintritt. Auf die Behandlung nach dem vorliegenden Verfahren muß daher eine gesonderte Denitrierung folgen. Die praktische Ausführung der Erfindung besteht darin, daß man die nicht denitrierte Seide bei einer passenden Temperatur und während einer gewissen Zeit der Wirkung eines saueren Bades aussetzt. Die saure Reaktion kann durch Zusatz einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure und Salzsäure, oder durch Zusatz einer organischen Säure, wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, aromatische Sulfosäure usw., durch die sauren Salze, wie Kaliumbisulfat, Natriumbisulfat, Aluminiumchlorid, oder durch Gemische der angeführten Stoffe erzeugt werden. Wenn man der Flüssigkeit bestimmte Salze oder Körper die leicht Sauerstoff abgeben, wie beispielsweise Kaliumchlorat, Wasserstoffsuperoxyd u. dgl., zugibt, tritt die Einwirkung nicht nur schneller ein, sondern man erhält auch noch weitere wichtige Resultate: die Seide bleicht sich nach der Denitrierung besser und leichter. Man kann beispielsweise in folgender Weise verfahren. Die nicht denitrierte, für die Denitrierung fertige Seide wird in passender Weise in die Behandlungsflüssigkeit gebracht. Die Flüssigkeit enthält auf 1 Liter Wasser 4 bis 100 g Schwefelsäure. Die Temperatur der Flüssigkeit wird während ungefähr 4 Stunden auf 70° C. durch ein beliebiges Heizsystem, wie beispielsweise eine Dampfheizung gehalten. Nach dem Denitrieren wird die Seide gründlich gewaschen und dienend der Denitrierung unterworfen, worauf die Fertigstellung in der üblichen Weise erfolgt. Das angegebene Behandlungsweise kann auch eine geringe Menge von Kaliumchlorat, beispielsweise 1/10 der verwendeten Schwefelsäuremenge, zugesetzt werden. S.

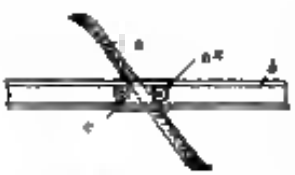
D. R. Patent 245190 vom 23. X. 1910. La Soie de Bandalan Société Anonyme in Bandalan Belg. Kunstseidenspinnmaschine mit umschwingenden Düsenträgern. Die Maschine entspricht der das französischen Patentes 411267 vergl. Kunststoffe 1. Jahrg., Seite 78. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß auf der oberen Rechen Seite der Düsenträger zwei Reihen mit Hülsen,

Digitized by Google

angeführteter Spinndüsen angeordnet sind und die Düsenträger in wagrechter Ebene um eine ihrer Enden, an dem das Kollodium einströmt, schwenkbar angeordnet sind. S.

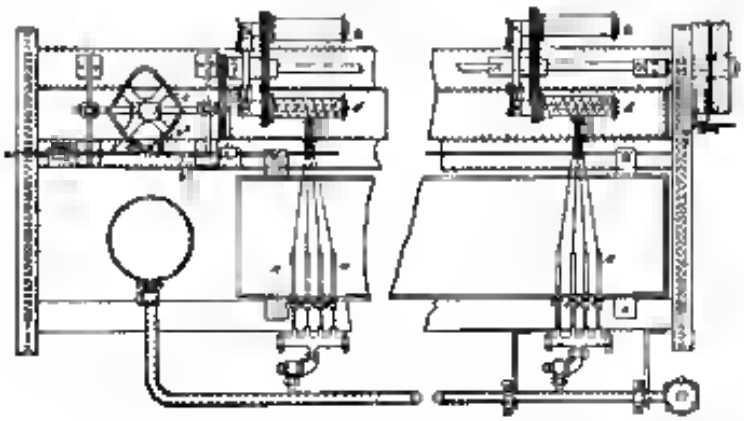
D. R.-Patent 246574 vom 23. IV. 1911, Zus. zum D. R.-P. 244200 vom 28. X. 1910. La Seta de Rondalas Sociedad Anónima in Rondalas, Belg. Kunstseiden-Spinnmaschine mit mehrfachen Düsenträgern. Die Maschine des Hauptpatentes (s. vorstehend) wird dadurch verbessert, daß jeder einzelne Düsenträger anstatt um eine a seinem Ende gelegene Achse zu schwingen, mit wagerechten Ebene in einem Winkel beweglich ist, den 45° betragen kann, ohne die Durchdrückung zu verkleinern. Man erhält so einen Auseinanderschwingen zweier Düsenträger nach entgegengesetzten Seiten mehr Raum, als erforderlich ist, um die Fäden wieder anzuknüpfen und die Spinndüsen auszuwechseln. Jeder Düsenträger endigt auf der Seite der in der Zuführleitung dargestellten Filtern in einem zylindrischen Fortsatz, der in einem gehäuseartigen Teil des Zuführleitung eingesetzt und drehbar ist. Die Anordnung entspricht zum Teil der des französischen Patentes 12345 Zusatz zum französischen Patent 414267, vergl. Kunststoffe 1 Jahrgang Seite 196. S.

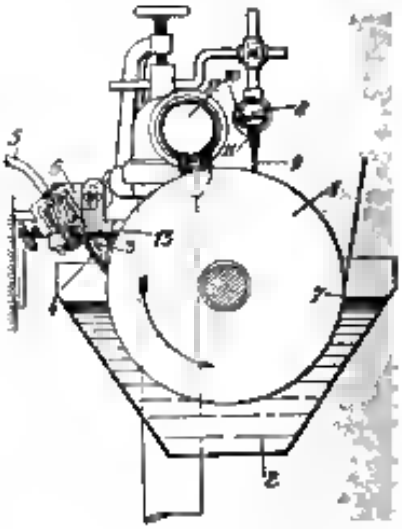
Britisches Patent 4078 v. J. 1911. Oskar Müller in Cöln a. Rh. und Gebr. Franke in Chemnitz. Vorrichtung an Spinnmaschinen für künstliche Fäden. Die Erfindung bezieht sich auf eine besondere Art der Bewickelung der Spulen. Die aus den Spinnöffnungen a austretenden Fäden gelangen über den hin und her gehenden Fadenführer a auf die Spule d, die durch Zahnräder in Umdrehung versetzt sind. Der Fadenführer erhält durch den Excenter e eine Bewegung, die die Spulen an den Enden stärker bewickelt als in der Mitte. Der Excenter e wird von dem Antrieb der Spulen in Umdrehung versetzt, der Ring des Excenters läuft zwischen Rollen d^1 und d^2, welche auf der den Fadenführer in hin und her bewegenden Stangen l sitzen. Der Faden wird in Kreuzwindungen auf der Spule abgelegt, die Spulen bewegen sich schneller, wenn der Faden auf den Enden aufläuft, als wenn die Mitte der Spulen durchläuft wird. Vor den Fadenführer kann eine von dem Antriebsmechanismus der Spulen in Umdrehung versetzte Zwirnvorrichtung eingeschaltet werden. Ist eine Spule voll bewickelt, so wird der Spulenträger so gedreht, daß eine leere Spule an die Stelle der vollen tritt. Als Vorteil der neuen Art der Spulenbewickelung wird hervorgehoben, daß an dem Behälter a der Spulen mit Flüssigkeiten eine gleichmäßige Einwirkung gestattet. S.



Britisches Patent 4080 v. J. 1911. Oskar Müller in Köln a. Rh. und Gebr. Franke in Chemnitz. Vorrichtungen an Vorrichtungen zum Spinnen künstlicher Fäden. Die bekannten Spinnvorrichtungen, bei denen mehrere Spinndüsen dagegen lässig an einem gemeinsamen Zuführungsrohr für die Spinnlösung sitzen, haben den Nachteil, daß der Druck nicht überall derselbe bleibt und einige dünne und stahlmassige Fäden erhalten werden. Nach der Erfindung wird dies dadurch vermieden, daß das Zuführungsrohr für die Spinnlösung mit den Spinndüsen eine hallenförmige Erweiterung trägt, an die sich die trichterförmig gestalteten Spinndüsen anschließen. In dieser Erweiterung soll stets ein gleichmäßiger Druck herrschen. S.

Britisches Patent 5075 v. J. 1911. Clement Bajin Lyon. Verfahren und Maschinen zur Herstellung künstlicher Gewebe. Bei den bekannten Maschinen zur Herstellung künstlicher Gewebe wird ein B. Kollodium auf einen gravierten Zylinder aufgetrocknet und dann gehärtet. Der Trog zur Zuführung der Kollodiumes befindet sich auf dem Zylinder, das Kollodium fließt durch einen Schlitz aus, der durch eine einstellbare Platte gebildet wird, nach dem Abziehen der Kollodiumschicht von dem Zylinder wird dieser gereinigt. Bei der vorliegenden Erfindung wird die Menge der das Gewebe bildenden Substanz und des Reinigungsmittels genau geregelt und in Beziehung zu einander gebracht, um Abfall zu vermeiden. Die Länge des Zuführungsschlitzes für die das Gewebe bildende Lösung und die Zahl der das Reinigungsmittel zuführenden Oeffnungen werden einander entsprechend eingestellt. Der gravierte Zylinder 1 dreht sich in dem Härtebad 2, welches auf genug ist, um Unreinigkeiten aufzunehmen und nicht an den Zylinder gelangen zu lassen. Die zu verarbeitende Lösung befindet sich in dem Troge 3, dessen untere Seite von dem Antriebsrad 4 gebildet wird, während die Seitenwände der gravierten Fläche entsprechend einstellbar sind. Zu ihrer Feststellung dienen Schrauben. Der Trog wird durch an den Armen d angebrachte Gegengewichte gegen den Zylinder 1 gedrückt, eine Dichtung 13 ist noch vorgesehen. Der Trog 3 wird durch eine geeigne a Einrichtung parallel zur Achse des Zylinders 1 hin und herbewegt, um die aufgebrachte Lösung ganz gleichmäßig zu verteilen. Hat das geb. dete Gewebe an der Stelle den Zylinder verlassen, so gelangt dieser bei seiner weiteren Bewegung an die Reinigungvorrichtung. Sie besteht aus einem einstellbaren Rohre 8, das mit Löchern 10 versehen ist. Diese Löcher können durch einen in das Rohr eingeführten Kolben in beliebiger Anzahl verschlossen werden, je nachdem eine größere oder kleinere Strecke des Zylinders mit der Waschflüssigkeit behandelt





werden soll. Das aus den Oeffnungen 14 ausgeflossene Reinigungsmittel wird durch Schlitz 11 und das einstellbare Band b dem Zylinder 1 zugeführt, ist der Zylinder an der Reinigungsvorrichtung vorbeigegangen, so wird er durch die Saugvorrichtung 12 von noch anhaftender Flüssigkeit befreit, bevor er mit neuer Lösung aus dem Troge 3 behandelt wird. S.

Britisches Patent 7222 v. J. 1912. Oskar Müller in Cöln a. Rh. und Gebr. Franke in Chemnitz. Vorrichtung an Spinnmaschinen für künstliche Fäden. Die Neuerung besteht sich auf die Anordnung der Spulenträger. Sie sitzen beweglich auf Zapfen und werden durch Federn in ihrer Lage festgehalten. Durch Schwenken können sie außer Eingriff mit dem sie antreibenden Zahnrad gebracht werden, wenn sie ausgewechselt werden sollen. S.

Französisches Patent 454008. Zusatz zum französischen Patent 435156. D. Lanas. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bändern, Hohlfäden, Bändern, Gewebe, Gasen, Spitzen usw. aus Zellulose oder mit Zellulose verwandter Seide. Nach dem Hauptpatent (vergl. Kunststoffe 1912, Seite 176) werden derartige Produkte gewonnen aus Lösungen von roher oder entschälter Seide die mit Zelluloselösungen gemischt sein können, in denen usw. oder gebrauchte Seide enthalten ist, das mittels Ammoniaks oder unter Zusatz von Methylamin erhalten sein, Zink, Nickel oder Kupfer besonders als Karbonate enthalten können, um Seriain oder Fibroin oder beider zugleich in Lösung zu haben. Die vorliegende Erfindung besteht darin, daß derartigen Lösungen pflanzliche oder tierische Eiweißstoffe wie Gluten, Blutfibrin, Osein usw. als in Wasser unlöslich sind, zugesetzt werden. Die Eiweißkörper werden wie die Seide oder Zellulose in ammoniakalischen oder Methylamin-Lösungen oder Mischungen dieser Lösung gebracht, in Gegenwart von Oxyden oder Karbonaten von Kupfer oder Nickel oder Mischungen dieser Metalle. Derartige Lösungen sind mit Seide oder Zelluloselösungen in allen Verhältnissen mischbar, sie sind wie jene durch Säuren fällbar und können allein für sich Zwecke verwendet werden, für die man Zellulose oder Seide benutzt. Da die Eiweißkörper und auch die Seide im gelösten und frisch gefällten Zustande leicht oxydierbar sind, so ist es zweckmäßig, die Karbonate von Kupfer oder Nickel zur Herstellung von Lösungen zu benutzen als die Oxyde oder Hydroxyde, die damit hergestellten Lösungen verändern sich nicht bei Temperaturen von 15—20°. Aus

Google

demselben Grunde werden die sauren Bäder schwach angewendet und zwar solche von organischen Säuren (Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Milchsäure) oder von Monoalaunen, besonders schwache Säuren wie Borsäure, Phosphorsäure, irgendige Säure usw. Mehr basische Säuren kann man in Form saurer Salze anwenden. Bei den dem Fällen folgenden Operationen bis zum Trocknen der Fäden muß in neutralen oder reduzierenden Mittel gearbeitet werden, um eine oxydierende Wirkung auszuschließen. Zu diesem Zwecke setzt man den Bädern reduzierende Stoffe zu, z. B. Methanol oder Äthanol, und verlängert ihre Einwirkung bis zur Beendigung der Trocknung. S.

Französisches Patent 436590. A. Bulnes. Verfahren zum Koagulieren von Zellulosemischungen. Bei Herstellung künstlicher feiner Fäden aus Zellulosekonzentrat ist es bekannt, als Fällmittel Ammoniumsulfat oder Säuren zu verwenden. Man hat auch vorgeschlagen, ein Gemisch von Schwefelsäure und Bisulfat als Fällmittel bei gewöhnlicher Temperatur zu benutzen. Nach dem vorliegenden Verfahren verwendet man ein Natriumdisulfatbad ohne Säurezusatz in der Hitze. Enthält der technische Bisulfat Säure, so neutralisiert man damit das Salz der Formel SO_4NaH entsprechend, es kann (Natriumsulfat im Überschuß enthalten, aber niemals Schwefelsäure. Das Bad wird bei einer Temperatur von etwa 60° verwendet, es wird benutzt in einer besonderen Apparatur, die jedoch in der Patentschrift nicht eingehend genug erläutert ist. Nach diesem Bade kann ein zweites Bisulfatbad ähnlicher Zusammensetzung angewendet werden bei gewöhnlicher Temperatur oder es wird als zweites Bad eine Säure benutzt, z. B. Salzsäure. Auch Schwefelsäure kann als zweites Bad verwendet werden. S.

Französisches Patent 436948. E. de Haas Gesellschaft Fabrik „Lisl". Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Zellulose in ammoniakalischer Kupferoxydlösung zur Herstellung künstlicher Fäden und anderer Produkte. Man weiß, daß es zur Erhöhung der Löslichkeit der Zellulose in Kupferoxydammoniak notwendig ist, aus der Lösung die bei der Umsetzung von basischen Alkalien, Kupfersalz und Ammoniak gebildeten fremden Salze, besonders Alkalisulfat, möglichst vollständig zu entfernen. In der Praxis hat man den dieser durch starkes Kühlen des Lösungsmittels vor dem Eintragen der Zellulose, und zwar auf Temperaturen um 0° erreicht. Es wurde nun gefunden, daß man diese teure Kühlung und den Gebrauch von Eismaschinen entbehren kann, wenn man statt des bisher verwendeten Natronsalzes Natriumkali verwendet. Dann scheidet sich das schwefelsaure Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Kristallen aus und man kann nach Abtrennung der Kristalle die Lösung ohne Störung für die Handhabung einer Zelluloselösung zur Erzeugung von Kunstfäden u. a. m. verwenden. Die Abscheidung wird unterstützt durch die Anwesenheit freien Ammoniaks, welcher ein notwendiger Bestandteil der Zellulosellösung ist. Die so hergestellte Lösung besitzt einen hohen Grad der Flüssigkeit, Zellulose zu lösen. Die höheren Kosten der Verwendung von Natriumkali werden durch den Vorteil der Kühlung aufgewogen. Man löst z. B. 2—4 Teile Kupfersulfat in 10 Teilen Ammoniak von 25% und setzt Natronkali zu. Die Kalisulfatkristalle scheiden sich bald ab, man entfernt sie durch Filtrieren unter Druck und benutzt das Filtrat direkt zur Auflösung der Zellulose. S.

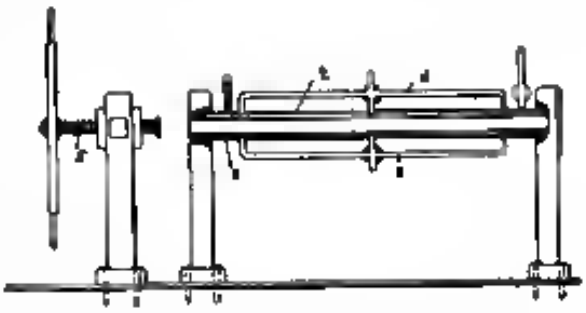
Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr 246443 vom 11. 1. 1910. Dr. Lucy Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Chinesisches Holzöl bezw. Holzölfettsäuren oder deren Substitutionsprodukte, Extrakt oder Salze werden mit Amidodeivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Abkömmlingen in Gegenwart von geeigneten Kondensationsmitteln erhitzt. Eine geringe Menge Wasser hat sich für die Verführung der vorliegenden Reaktionen als vorteilhaft erwiesen, wenn man einen stürmischen Verlauf der Reaktionsprozesses vermeiden will. Nach beendeter Reaktion wird die heiße Masse erkalten gelassen, wobei sie die angestrebten Konsistenz annimmt; sie dann dann noch mit Wasser ausgewaschen werden. Je nach dem Verhältnis der aromatischen Amine und der Kondensationsmittel zu dem Holzöl, der Temperatur und der Dauer der Reaktion erhält man nach vorliegendem Verfahren Produkte, welche entweder verdickten Ölen oder Kautschuk bezw. Guttapercha oder Balata und ähnlichen verwandten Substanzen oder plastischen Massen im Sinne des Zelluloids oder Hornes oder auch Harzen ähnlich sind und entweder als Ersatz dieser Körper oder zu Beimischung zu diesen dienen können. Alle nach dem vorliegenden Verfahren zu erzielenden Modifikationen des Endprodukts sind durchsichtig und in geeigneten Lösungsmitteln löslich. Sie sind je nach ihrer Beschaffenheit überall dort mit Erfolg zu verwenden, wo verdickte Öle, Kautschuk, Guttapercha oder Balata sowie plastische Massen jeder Art und Harze verwendet werden. In der Konsistenz von verdickten Ölen kann man die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Produkte z. B. zur Bereitung von Firnissen und Lacken und zwar entweder für sich oder in Kombination mit Harzen oder Wachsen oder trocknenden Ölen und flüchtigen Lösungsmitteln oder als Zusatz zu Firnissen und Lacken verwenden. Man kann sie auch zur Wasserdichtmachung von Geweben, zur Herstellung von Linoleum und Linkrusta, zur Wasch- und Lederfarben usw. benutzen. K.

Britisches Patent Nr 13601/1909 (Amended Specification). Victor Schlüter in Riga (Rußland). Verfahren zur Herstellung einer festen, plastischen Masse aus gerinnender Milch. Die gerinnende Milch wird mit kaltem Wasser zu einer Paste angerührt, es mit einem Farbstoff vermischt und dann auf 100° C erhitzt und zwar 5—15 Minuten lang unter Umrühren, bis das Material breiartig wird, worauf der heiße Brei einer Druck von mindestens 5 kg pro qcm in erhitzten Formen ausgesetzt und endlich in Formalin eingetauscht wird. K.

Britisches Patent Nr 25573/1910. George Harel Livingston und William Douglas Calvert in Glasgow. Behandlung des Milchsaftes von Kautschuk haltenden Pflanzen. Man setzt zu dem Milchsaft ein die Luft abhaltendes Koagulationsmittel, wie ein Gemisch von Äthyl- und Methylalkohol und einem Aldehyd (Acetaldehyd). K.

Britisches Patent Nr 3522 v. J. 1911. William Kubrisen in Lulea (Schweden). Verwendung von Fremdes der Teile von Gelatine oder ähnlichen Gegenständen. Auf zwei Stützen ist ein Rohr 1 gelagert, das an einem Ende offen, am anderen verschlossen ist. Es wird von einem weiteren Rohr 2 umgeben in das Dampfrohre 3 und Kaltwasserrohre 4 münden. Dann



öffnen Ende des Rohres 1 gegenüber ist eine Preßspindel 5 mit einem in das Rohr passenden Kopf angeordnet. Die Ballonnes mit den zu pressenden Bälleten werden in das Rohr 1 eingebracht und mittels der Spindel 5 zusammengepreßt, während gleichzeitig Dampf in Rohr 2 eingelassen wird. Nach einer gewissen Zeit wird der Dampf abgestellt und Rohr 2 mit Kühlwasser gefüllt, worauf die Formen entfernt werden. H.

Britisches Patent Nr 3006/1911. Oswald Silberrad in Sandhurst Hill (Kent). Herstellung einer Lederimitation. Ein Leder-, Zellulose- oder dgl. -Stoff wird mit Gelatine oder Tannin enthaltenden Stoffen oder beiden vermischt und Platten daraus hergestellt (nach Art der Papierfabrikation). K.

Holländisches Patent Nr 15420/1911. Roger Desnoulles, Alexandre Mauss und Albert Durand in Paris. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmischung und dahin einschlägiges Material. Zellulosematerial (Kork) wird in Form von Pulver mit Kohlenwasserstoffen (Mineralöl-Destillationsprodukte) gesättigt und dann mit elastischem Material (Glycerin-Gelatine) gemischt. K.

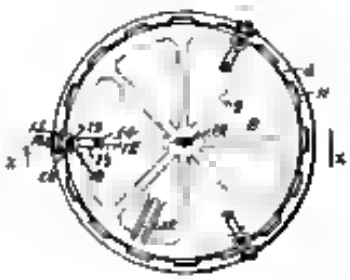
Britisches Patent Nr 18342/1911. Alfred Julius Boult in London (Compagnie Générale d'Extraction de Caoutchouc in Paris). Die Gewinnung von Kautschuk aus den solchen Rohstoffen Pflanzen und mandelnlandem Inhalt Wurzel. Die Pflanzenteile werden zerrieben, daß sich die extrahierte Substanz unter dem Druck der Mahlvorrichtungen zu größeren Partikeln zusammenballt, während die Holzbestandteile zu Staub zerrieben werden. K.

Britisches Patent Nr 17724/1911. Michel Kuchelitsky in Bukarest. Gewinnung von Kautschukprodukt. Das Rohprodukt wird mit Mischungen äquivalenter Mengen aromatischer Basen (Pyridin, Anilin) und von Phenol oder Kresol behandelt (gekocht und erhitzt), worauf man das nun Harzextrakt abgeschiedenen Kautschuk synthetisch mit frischem Lösungsmittel, verdünnter Natronlauge und endlich mit Wasser auszieht. K.

Französisches Patent Nr 14820, Zusatz zu Patent Nr 405861. Edouard Gaudierne. Durch eine Zwischenlage aus Zellulosehaltigem Öl. Als Einlage in das Glas sollen dienen mit Eiweiß und Glycerin behandelte Gelatine-Blätter, ein Gemisch von Zelluloid oder Nitrozellulose und Gelatine (mit Hilfe von Essigsäure hergestellt), ein gelatinierten Zelluloidblatt oder ein Gelatineblatt, das in eine Zelluloid- oder Kollodiumlösung eingetaucht wurde. K.

Amerikanisches Patent Nr 1017924. Edwin Taylor in Farmingdale (New York). Vulkanisierverfahren. Öl oder Harz wird mit einem Vulkanisiermittel und in Gegenwart von Tau auf die Vulkanisiertemperatur erhitzt und die fertig vulkanisierten Produkte werden mit auf Vulkanisiertemperatur erhitztem Öl oder Harz vermischt. Es entstehen Produkte, die sich zur Herstellung wasserdichter Gebrauchsgegenstände, durch Chemikalien nicht angreifbarer Gefäße und zu Isolationszwecken eignen. K.

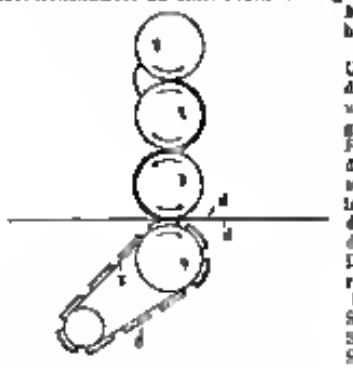
Amerikanisches Patent Nr 1013716. Alexander Adamson in Akron (Ohio). Verschluß für Kautschukgummi. Der Kautschuk trägt eine Anzahl nach innen sich erstreckender Vorsprünge d, unter die entsprechende Lappen II am Deckel E greifen,



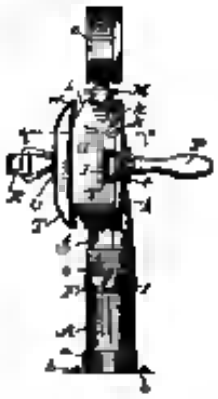
sobald der auf den Kessel gebrachte Deckel gedreht wird. Damit der Deckel hierbei nicht auf der im Kesselflansch liegenden Dichtung aufliegt, sind am Deckel aufrechte Leisten 13 befestigt, welche Räder 15 tragen, die auf dem Kreisflansch laufen. Durch die Leisten 13 geführte Bolzen 14 sind mit Schraubenfedern umgeben, welche durch Scheibe 20 und Muttern 19 gehalten werden. Die Abdichtung zwischen Deckel und Kessel wird durch Ausdehnung der Packung mittels eines Druckmittels bewirkt. Zum Drehen des Kessels wird zwischen Leisten 22 ein Hebel eingeführt. H

Amerikanischer Patent Nr 1 414 192. John K. Williams in Akron (Ohio). Vulkanisierapparat. Der Deckel 14 legt sich mit ebenem Flansch gegen einen gleichen am Kessel. In einem Arm 17 am Deckel sind zwei Halbringe 21 von U-förmigem Querschnitt drehbar gelagert, welche bei geschlossenem Kessel die beiden Flansche umgreifen, so daß Kessel und Deckel miteinander verbunden sind. Die unteren Enden der Halbringe 21 werden durch einen Verschluß 22 23, der leicht gelöst und wieder zusammengeschraubt werden kann, zusammengehalten. An dem Kessel ist am Rahmen 5, 7 d befestigt, auf dessen vertikalen Teilen Rollen 26 an den Halbringen 21 Führung erhalten. Die Halbringe tragen Ringe 24 an deren Seite 25 angreifen. Diese sind an einem Ring 20 befestigt, um den ein Seil 19 durch Öffnung 14 des Armes 17 geführt ist. Wird der Verschluß 22 23 geöffnet und Ring 20 angehoben, dann werden die Halbringe 21 auseinandergeklappt, bis ihre Enden entsprechend dem Kesselrichtmesser von einander entfernt sind. Nunmehr bewegt sich noch Deckel 14 aufwärts, da der hinter dem Seil 19 gespannt ist, bis der Kessel völlig geöffnet ist. Die Rollen 26 laufen hierbei auf die Führungen 4 und 8 auf. H

Amerikanischer Patent Nr 1 414 483. — William W. Deacon und Horace E. Teasley in Worcester (Massachusetts). — Verfahren und Herstellung mit Kautschuk überzogener Stoffbahnen. — Zwischen den Walzen 1 und 2 wird Kautschukmasse zu einer Platte 5 ausgewalzt, die unter Walze 3 die Maschine verläßt. Die Stoffbahn 4 wird ebenfalls unter Walze 3 hindurchgeführt. Unterhalb dieser Walze befindet sich eine weitere Walze 6, um welche ein endloses Band 7 geführt ist, der eine Anzahl Formen 8 trägt, deren Gestalt dem zu überziehenden Stückstück entspricht. Jede Form ist von einem über die Oberfläche der Form vorspringenden Messer eingeschlossen. Die Entfernung zwischen Walzen 3 und 6 ist derart, daß die Kautschukplatte 5 und die Stoffbahn 4 an denjenigen Stellen, wo die Formen 8 den Stoff drücken, stark gepreßt werden, so daß der Kautschuk dort an dem Stoff haftet. Gleichzeitig schneiden die Messer an den Formen das entsprechende Stückstück aus. Da somit die beiden aus der Maschine herauskommenden Bahnen nur an den erwähnten Stellen verbunden sind, lassen sie sich sofort leicht voneinander trennen, so daß der Kautschuk ohne weiteres wieder verwendet werden kann. H.



Amerikanischer Patent Nr 1 417 284. — Harry M. Detrick in Dayton (Ohio). — Heißluftvulkanisierapparat. — Der röhrenförmige Gefäß A ist mit Asbest gefüllt und dient den flüssigen Brennstoff (Spiritus) auf. Die Verbrennungsluft tritt durch Öffnungen a in den oberen Teil der Leitung A ein, wo die Verbrennung stattfindet. Durch einen mittels Griff F verstellbaren Ring I können die Öffnungen r mehr oder weniger verschlossen werden, so daß die Verbrennung geregelt werden kann. Die Abgase durchströmen den Vulkanisierkörper G, der gegen den zu behandelnden Gegenstand gepreßt wird und treten durch Öffnungen K heraus. Zum Anpressen dient ein Rirmen K, der an zwei durch Ansätze S geführten Klemmschrauben riestadder befestigt ist. Ein vor die Kammer G gesetzter Schild T mit Ansätzen U, die den am Körper G vorgesehenen entsprechen, ist der Gestalt der zu behandelnden Gegenstände angepaßt. In die Mutter M ist ein unten geschlossenes Rohr eingesetzt, der rad weise mit Wasser gefüllt ist und oben mit dem Manometer O in Verbindung steht. Entsprechend der Erhitzung steigt der Druck in dem Rohr so daß in der bei Vulkanisiervorrichtungen üblichen Weise am Manometer erkannt werden kann, wenn die erforderliche Erhitzung erreicht ist. H



Wirtschaftliche Rundschau

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 506. Imitationsleder der Zollsatz 40 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Imitationsleder bezeichnete Ware besteht in einem dichten, gefärbten, baumwollenen Gewebe, das auf einer Seite mit einer wasserdichten Überzug versehen ist. Der Überzug der vorliegenden Proben ist verwährdes gefärbt. Die Ware steht sich als eine Nachahmung verschiedener Ledersorten dar. Durch chemische Untersuchung ist festgestellt, daß der Überzug eine Zellulosemischung enthält. Kautschuk und Gutta-percha ist nicht darin vorhanden. Die Ware ist somit als ein wasserdichtes, mit Zellulose überstrichenes Gewebe zu verzollen. Amtlicher Warenverzeichnis, Stichwort „Gewebe" Ziffer 7c. Die Ware soll zur Herstellung von Möbelbezügen Verwendung finden. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummern 879, 880 und 946. Zollbehandlung von Bälle aus welchem Kautschuk. Inländische Gummiwarenhersteller haben darüber Klage geführt, daß beträchtliche Mengen von Gummibällen, die für Sportzwecke Verwendung finden, als Kinderspielzeug zum Zollsatze von 10 Mk. für einen Doppelzentner — Tarifnummer 946 — anstatt zum Satze von 40 oder 60 Mk. nach der Tarifnummer 879 verzollt würden. Infolgedessen sind wegen der Unterscheidung von Tennisbällen und Kinderspielbällen Ermittelungen angestellt worden. Nach deren Ergebnis dar als Erkennungszeichen für Tennisbälle in erster Linie die erhöhte Sprungfähigkeit des Balles zu dienen, die durch Verwendung besserer Gummisorten durch dickere Wandungen und stärkeren Aufblasen erzielt wird. Da jedoch Sportbälle besonders rauh Tamburinbälle, die zollmäßig den Tennisbällen gleichstehen, nach längerem Lagern eine geringere Sprungfähigkeit aufweisen dürfen als neue Kinderspielbälle, ist bei der Prüfung die Sprungfähigkeit allein nicht maßgebend. Die Abfertigungsbeamten bei den Zollstellen werden auch folgende Merkmale zu Betracht zu ziehen haben: 1. Bei Sportbällen sind die beim Zusammenfügen der einzelnen Gummistücke auf der Außenfläche entstehenden Wülste stets sorgfältig abgeschliffen, so daß keine Formnaht mehr zu erkennen ist, während bei Kinderspielbällen diese Wülste in der Regel nicht oder nur in oberflächlicher Weise entfernt sind. Aus der Art der Zusammensetzung ist nicht mit Bestimmtheit zu erkennen, ob es sich um Sportbälle oder Kinderspielbälle handelt, denn beide Arten werden in derselben Weise hergestellt, entweder durch Zusammenfügen von zwei Halbkugelschalen oder vierteilig. 2. Zu Sportzwecken dienen meist einfarbige Bälle, jedoch kommen auch mehrfarbig (halbrot, deckblau, weiß-rot, weiß-blau) emaillierte und lackierte Sportbälle vor. Mit Tuch (Filz) überzogene Bälle sind immer Sportbälle. Mehrfarbige Bälle mit Figuren etc., z. B. Sternbälle, kennzeichnen sich meist als Kinderspielbälle. 3. Auf Sportbällen wird vielfach der Firmenaufdruck des Herstellers oder Großhändlers angebracht. Es sollen aber auch mit Aufschrift versehene Kinderspielbälle als Nachahmungen von Tennisbällen gehandelt werden. 4. Der Fabrikdurchschnittspreis für die in der Masse gefärbten oder einfarbig lackierten Tennisbälle soll sich je nach der Güte und Größe der Bälle zwischen 7,50 Mk. und 9 Mk. halten, während dieser Preis für Kinderspielbälle bei der Größe von Tennisbällen zwischen 3 und und 4,50 Mk schwanken soll. 5. Gummibälle mit klapperndem Inhalt sind nicht ohne weiteres als Kinderspielbälle anzusehen. Das klapternde Geräusch, das nur bei Sportbällen vorkommt, ist bei ihnen — im Gegensatz zu Zellulosebällen — unbeabsichtigt und beruht darauf, daß sich das für die Herstellung der Bälle erforderliche Ammoniak im Innern des Balles an einer erdigen Masse niederschlägt. Falls sich auf Grund der allgemeinen Kennzeichen und der vorstehend besonders angegebenen Merkmale eine zuverlässige Entscheidung nicht treffen läßt, so kann für die Unterscheidung der Kinderspielbälle von den nicht mit Stoff überzogenen, aufgeblasenen Sportgummibällen die Größe der Bälle im Verhältnis zu ihrem Gewicht (Detreadgewicht) zugrunde gelegt werden. Nach der Angabe

Digitized by Google

von Fabrikanten beträgt in der Regel bei einem Einzeldurchmesser von 4,4 Zentimetern das Dutzendgewicht von Spielbällen mindestens 360 Gramm, 4,4 Zentimeter mindestens 372 Gramm, 4,7 — 383, 4,8 — 393, 4,9 — 407, 5,0 — 419, 5,1 — 430, 5,2 — 444, 5,3 — 458, 5,4 — 473, 5,5 — 487, 5,6 — 501, 5,7 — 515, 5,8 — 529, 5,9 — 542, 6,0 — 556, 6,1 — 567, 6,2 — 400, 6,3 — 412, 6,4 — 426, 6,5 — 517. In Zweifelsfällen würden also Gummibälle, deren Dutzendgewicht die angegebenen Mindestgrenzen nicht erreicht, als Kinderspielbälle zu verzollen sein. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat die Bundesregierungen mit eigener Zollverwaltung durch Rundschreiben ersucht, im Falle des Zweifelns die Zollbehörden ihrer Verwaltungsbereichs in diesem Sinne mit Anweisung zu versehen, und bemerkt das ebenso wie die mit Tuch etc. überzogenen Bälle — zu vergleichen unter Ziffer 2 oben — auch manche Bälle u. S. d. sogenannten Hundebälle, die dazu verwendet werden, Hunden der Apportieren behandlungen, von der Zollbehandlung als Kinderspielbälle ausgeschlossen sind.

Tarifnummer 264. Sapo stearini kalicus (Stearin Kaliseife) in Stangen. Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner. Die als sapo stearini kalicus (Stearin Kaliseife) bezeichnete Ware ist nach dem Gutachten des Amtschemikers durch Verseifen von Stearinsäure mit Aetzkali oder Pottasche hergestellt und entspricht der in Anmerkung für das Deutsche Reich aufgeführten Schmierseife (Kaliseife) sapo stearinus kalinus. Sie befindet sich in festem angeschnittenen Zustand und soll in Fässern zur Einfuhr gelangen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Seife" Ziffer 2a. Die Ware soll zur Weiterverarbeitung für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 266. Hartpetroleum in Schaubeln. Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Hartpetroleum bezeichnete Ware stellt sich nach dem Ergebnis der chemischen Untersuchung als eine Art von festem Petroleum dar, welches kein Seife zu behandeln ist. Da das Hartpetroleum zum unmittelbaren Gebrauche zu Stücken geformt, auch in Schaubeln verpackt eingeführt wird, so ist es nach der Tarifnummer 35d mit 30 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Petroleum" Absatz 2, und Stichwort „Seife", Ziffer 2a. Das Wort will zum Feuerzünden Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 317. Bullit. Zollfrei. Die als Bullit bezeichnete, zur Holzkonservierung bestimmte Ware ist ein goldbraunes, stark abfärbendes Pulver, das sich in 90 Prozent haltendem Weingeist teilweise mit rotbrauner Farbe löst. Die weingeistlöslichen Stoffe des Pulvers bestehen in aromatischen Nitroverbindungen. Das im Weingeist nicht lösliche Anteil ist im wesentlichen ein unreines Fluornatrium. Beim Verbrennen defert die Ware etwa 0,4 Prozent fast weiße neutralreagierende, gleichfalls hauptsächlich aus Fluornatrium bestehende Asche. Nach der weiter angegebenen Verwendung ist die Angabe des Fragestellers, daß die im Bullitpulver enthaltenen Nitroverbindungen ein Gemisch von Dinitrobenzol, Dinitrophenol und Dinitrokresol darstellen, nicht zu bezweifeln. Die Ware ist als eine aus mehreren Einzelbestandteilen zusammengesetzte Mischung derjenigen Tarifnummer zuzuweisen, zu welchem ihr Hauptbestandteil gehört, und demnach zu Fluornatrium nach der Tarifnummer 31b zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Fluornatrium" und Vorbemerkung 9. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummer 317. Flame proofing powder. Zollfrei. Die als Flame-proofing powder (Flammenschutzpulver) bezeichnete Ware ist ein weißliches, kristallinisches Pulver von schwach salzigem Geschmack. Hals- und Gespinstwaren sollen mit ihr feuersicher gemacht werden. Nach der quantitativen chemischen Untersuchung besteht die Ware aus 0,20 Prozent Feuchtigkeit bei 105° C, 24,62 Prozent Ammoniak, 56,82 Prozent Schwefelsäure. Sie stellt sich daher als Ammoniumsulfat ohne wesentliche Beimischungen der Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Ammoniumsulfat" Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 360. Abfall von Kautschukhaaren. Zollsatz 100 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Abfall von Kautschukhaaren bezeichnete Ware besteht aus schmalen, vom Kautschuk abgeschnittenen Streifen, die wiederum aus mehreren Lagen einer mit Kautschuk getränkten, auf einer Seite mit Wollfäle belegten Baumwollengewebes bestehen. Es handelt sich vorliegend um Abfälle von Kautschukwaren, die im Tarif nicht besonders genannt sind. Da sie nach zu anderen Zwecken wie die Rohstoffe von denen sie herstammen, verwendet werden können und tatsächlich zur Herstellung von Matten verwendet werden sollen, so sind sie nach Maßgabe ihrer Beschaffenheit zu verzollen. Sie stellen sich die als mit Kautschuk getränkte Gespinstwaren zur anderen Spinnstoffen als Seide. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kautschukwaren" Ziffer 1c. Herstellungsland ist Belgien.

Tarifnummer 17d. Glutina. Zollsatz 0 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Glutina bezeichnete Ware bildet eine weiße kleisterartige Masse. Sie besteht nach dem Ergebnis der chemischen und mikroskopischen Untersuchung in der Hauptsache aus mit Wasser angerührtem Dextrin und enthält daneben Magnesiumsulfat, verkleisterte Stärke, Kochsalz und Spuren von verseiftem Fett. Die Ware ist als ein mechanisches Gemenge, für das keine besondere Tarifvorschrift besteht, anzusehen und nach Maßgabe der Vorbemerkung 4 zum Warenverzeichnisse derjenigen Tarifstelle zuzuweisen, welche dem am dichtesten belegten Bestandteil entspricht. Dieser Bestandteil ist der Dextrin, welches nach der nicht zu bezweifelnden Angabe des Fragestellers 40 Prozent des Gemenges betragen soll. Amtliches Warenverzeichnis „Dextrin". Die Ware soll als Schlicht- und Appreturmittel für Baumwollenwaren Verwendung finden. Herstellungsland ist Holland.

Tarifnummer 260. Stauböl oder Fuchsöl. Zollsatz 12 Mk., vertragsmäßig 7,5 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Stauböl (Dustless Oil) oder Fuchsöl bezeichnete Probe besteht nach dem Gutachten des Kgl. Technischen Prüfungs- und Lehranstalt der Verwaltung der Zölle und indirekten Steuern in München aus einem hellgelben Oel in welchem sich ein kanariengelber Bodensatz befindet. Wird das Bodensatz durch Schütteln oder Umrühren in Suspension gebracht, so sind die Proben eine undurchsichtige stark gelb gefärbte flüssige Flüssigkeit die aus welcher sich der gelbe Farbstoff nur nach tagelangem Stehen wieder abscheidet. Das abfiltrierte Oel ist fast geruchlos, zeigt schwach geruchlose Fluorescenz und enthält keines Oel. Ein Gehalt an Harzöl war nicht nachweisbar. Der abfiltrierte Bodensatz besteht nach der qualitativen Analyse aus Bleichromat. Die quantitative Analyse führte zu folgenden Ergebnissen: Bleichromat 17 Prozent, Mineralöl (unverseifbares) etwa 80,50 Prozent, fettes Oel etwa 1,50 Prozent. Die Probe ist hiernach ein Gemisch von Mineralöl mit fettem Oel, das als Schmierseife zollpflichtig ist. Amtliches Waren Verzeichnis Stichwort „Mineralöle" Anmerkung 4 zu Ziffer 1. Der geringe Zusatz von Bleichromat der eine Färbung der Gemische bedingt, kann als unwesentlich außer Betracht bleiben. Die Ware soll zum Imprägnieren von Fußböden gegen Anwirbeln von Staub Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummer 36d. Oelleinen (Paraleinen). Zollsatz 12 Mk. für einen Doppelzentner. Der als englisch Oelleinen oder benzin Oelleinen, auch braun Paraleinen bezeichnete Warenprobe besteht nach sachverständiger Untersuchung aus einem rohen groben Hanfgewebe, der mit einer Masse aus wasserlöslichen Stoffen — anscheinend Leim oder Dextrin — teils aus weißem Harze bestehenden gelbbraunen Masse überzogen und dadurch — abgesehen von den kleinen Stellen, die der Ueberzug wegen des weiteren Auseinanderliegens des groben Hanffäden nicht bedeckt — zweifellos vollkommen wasserdicht gemacht worden ist. Die Ware ist nach ihrer Beschaffenheit ausschließlich zu Verpackungszwecken verwendbar. Sie ist als ein mit einer aus Leim oder Dextrin und Harz bestehenden Masse wasserdicht gemachtes grobes Gewebe zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 7b. Die zur mit Fabrikationsmängeln behafteten schadhaften Stellen des Ueberzuges sind bei derartigen Oelleinen die die Beurteilung der Wasserdichtigkeit bedeutungslos. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 63d. Magnilit. Zollsatz 1,5 Mk. für einen Doppelzentner. Die von dem Fragesteller als Magnilit bezeichneten Proben sind aus Korkabfällen unter Verwendung von Wasserglas und Kalk als Bindemittel durch Pressen hergestellt. Die Probe 1 ist eine Platte von 0 Zentimeter im Geviert, die Proben 2 und 3 sind Röhrenbekleidungen von 11 oder 8 Zentimeter Durchmesser und 4 oder 3,5 Zentimeter lichter Weite. Proben 1 und 2 haben die natürliche rotbraune Farbe der Korkholzes, die Probe 3 ist mit Asphalt überzogen. Alle drei Proben sind zollpflichtig nach der Tarifnummer 636 mit 10 Mk. für einen Doppelzentner. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kork" Ziffer 3. Die Ware soll zur Isolierung Verwendung finden. Herstellungsland ist Norwegen.

Tarifnummer 637. Platten aus Korkabfällen. Zollsatz 15 Mk. für einen Doppelzentner. Die Platten sind aus einer durch Zusammenpressen von Korkabfällen mit Bindemittel hergestellten Masse durch Schneiden gewonnen. Die vorgelegten Platten weichen in der Größe von einander nur durchschnittlich sind sie etwa 14 Zentimeter lang, 4 Zentimeter breit und 1 Zentimeter dick. Derartige Platten sind wie zugeschnittene Platten aus Kork ohne Rinde zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kork" Ziffer 4. Die Ware soll zur Isolierung Verwendung finden. Herstellungsland ist Rußland. Lediglich durch Zusammenpressen von zerkleinertem Korkabfällen unter Zusatz eines Bindemittels hergestellte Platten unterliegen der Verzollung nach der Tarifnummer 640, Zollsatz 14 Mk. für einen Doppelzentner.

Tarifnummer 665 und 670. Kohlenpapier. Zollsätze 10 Mk., vertragsmäßig 3 Mk. für einen Doppelzentner und 15 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Kohlenpapier bezeichnete Ware stellt ein geölmäßiges, bräunlichgraues, steifes in der Masse gefärbtes Papier dar welches auf einer Seite etwas geglättet ist und seiner ganzen Beschaffenheit nach sich nicht zur Verwendung als Druck-, Schreib-, Lösch- oder Zeichenpapier eignet, wie dies noch von sachverständiger Seite bestätigt wird. Nach dem Gutachten der Technischen Prüfungs- und Lehranstalt der Verwaltung der Zölle und indirekten Steuern in München gibt die Probe beim Betupfen mit Phloroglucinlösung einen deutlichen Fleck. Nach der mikroskopischen Untersuchung besteht die Ware aus überwiegendem Teil aus Manillahanffasern und enthält neben geringen Mengen an Holzfasern (mechanisch bereitetem Holzstoff) noch eine etwas größere Menge von Zellstoffasern. Die Ware ist als Packpapier nach der Tarifnummer 63d mit 1,5 Mk., vertragsmäßig 2 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Wird das Papier in Rollen von einer Breite von 20 Zentimeter oder darunter eingeführt, so tritt die Verzollung nach der Tarifnummer [illegible] (Zollsatz 15 Mk. für einen Doppelzentner) ein, sofern nicht die Verwendung zum weiteren gewerbsmäßigen Bearbeitung oder Verarbeitung

ausgewiesen wird. Die Ware soll zum Umwickeln von Kabeln Verwendung finden. Herstellungsland ist Österreich.

Tarifnummer 1 1 Zollbehandlung von Nougine. Unter die Bezeichnung Nougine wird aus Böhmen ein zur Appretur von Geweben bestimmtes gebrauchsfertiges Meereistangschleimpulver eingeführt, für den die Verwaltung als nicht besonders genannten wegen Über eines weingeisthaltigen Teils Pflanzenzusatz zum Gewebegewicht nach der Tarifnummer 386 einen Satz von 40 Mk. für einen Doppelzentner in Frage gekommen ist. Die österreichisch-ungarische Regierung bei die Wunsch ausgesprochen, die Nougine als Schlichte oder der Tarifnummer 1 1 mit 1 Mk für einen Doppelzentner abgelassen zu haben, weil es sich lediglich um einen Kunststoff im Detrin handelt, der demselben Verwendungszweck wie Dextrin hat. Nach den angestellten Ermittelungen und vom Standpunkt der inländischen Appreturmittel industrie gegen eine derartige Behandlung den Zoll ist Nougine ausschlaggebende Bedenken nicht zu erheben. Da sich die Behandlung der Nougine als Schlichte wird einer Lage der Zolltarifs und der Verwendungszweck rechtfertigen läßt, ist er vertretbar, dem Wunsche der österreichisch-ungarischen Regierung entgegenzukommen. Der Reichsfinanzhof (Reichsfinanzhof) hat die diesbezüglichen Regierungen mit eigener Zollverwaltung durch Rundschreiben zum Zolltarifen dieser Verwaltungsbereich mit entsprechender Anweisung zu versehen.

Tarifnummer 258. Rodonello (aus Vanello und Pawlin) hergestellt. Zollsatz 12 Mk. vertragsmäßig 10 Mk. für einen Doppelzentner Rodgewicht. Nach der chemischen und chemischen Untersuchung stellt die Ware eine nicht wohlriechende Rohwaschs von welcher butterartiger Konsistenz mit undurchsichtigem Aussehen dar, der bei mehr als 33° C. an einer klaren Flüssigkeit, blau durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt, und dessen Erstarrungspunkt zu 23,4° C. und spezifisches Gewicht zu 0,870 bei 15° C. ermittelt wurden. Auffällige Beobachtungen, die auf das Vorhandensein von Hemmstoffen in der Ware schließen lassen, sind nicht, wenn bei der Untersuchung sich wahrgenommen. Die Ware ist demnach als wenig wohlriechendes und nicht mit Heilmittelstoffen versetztes Vaseline zu bezeichnen. Amtliche Warenverzeichnis Stichwort „Vaseline", Ziffer 1 Absatz 1. Die Ware soll zur Herstellung von Schuhputtmitteln und sonstigen Fetten Verwendung finden. Herstellungsland ist Österreich.

Tarifnummer 639. Ledermesserschleifplatte, geschnittene Zellulosepolitur. Zollsatz 4 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware besteht aus in der Masse schwarz gefärbten, ebenen geschnittenen Zellulosepolitur, welche auf beiden Seiten die Schneidrillen deutlich erkennen lassen. Die Dicke der Platten beträgt 0,25, 0,30 und 0,40 Millimeter, die Flächenausdehnung 0,5 × 25 Zentimeter. Die Ware ist nach der Tarifnummer 639 mit 1 Mk. für einen Doppelzentner zu versehen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zelluloid" Ziffer 1 und Anmerkung. Die Ware soll zur Anfertigung von Schulheften Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich. J. R.

Zur Eisenbahnbeförderung von gebleichten Linters. [Nachdruck verboten.] Unter die Aufnahme von gebleichten Linters in den Spezialtarif II und in die Verordnung über die großräumigen Wagen zu befördernden Güter verhandelte die ständige Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen in ihrer letzten Sitzung. Die Oldenburgische Eisenbahndirektion berichtete hierüber u. a. folgendes: In der vorletzten Sitzung der Tarifkommission wurde über einen Antrag der königlichen Eisenbahndirektion Altona, die Position der Spezialtarifs II „Abfälle der Be- und Verarbeitung von Baumwolle" wie folgt zu ergänzen: „Linters und Abfälle bei der Reinigung der Baumwollsaat von deren Aufbereitung oder Gewinnung oder Inlandsbaumwolle (rohe Linters einschließlich Kontrollbaumwolle)" verhandelt. Im Anschluß hieran beantragte die königliche Eisenbahndirektion Cassel hinter die Worten „auch Linters genannt" einzufügen „gebleicht oder gebleicht". In der genannten Sitzung ist der dringliche Beschluß gefaßt, dem Antrag der königlichen Eisenbahndirektion Altona als Angelegenheit, jedoch in der anderen Fassung daß als neue Position in den Spezialtarif II aufgenommen werde: „Linters, rohe. Andere rohe Baumwolle siehe Spezialtarif I" und die Position des Spezialtarifs I „Baumwolle, rohe" der Zusatz gegeben werde: „Linters siehe Spezialtarif II".

In der fraglichen Sitzung wurde schon wiederholt von der königlichen Eisenbahndirektion Cassel angeregt, auch die gebleichten Linters in den Spezialtarif II aufzunehmen. Die Verwaltung hielt es aber für erforderlich, daß dies geschäftsordnungsmäßig beantragt und geprüft werde und beschloß, durch den Zusatz „roh" zum Ausdruck zu bringen, daß die Linters einstweilen nur in diesem Zustand detarifiert werden.

Die Eisenbahndirektion Cassel weist in ihrer Begründung darauf hin, daß sie in Uebereinstimmung mit anderen Verwaltungen die Abfälle der Be- und Verarbeitung von Baumwolle auch in gebleichtem Zustande nach dem Spezialtarif II abfertigen lasse, da bei dieser Ware abweichend von der Baumwolle die Anwendung des Spezialtarifs II nicht durch den Zusatz „roh" eingeschränkt ist. Der Verwendungszweck als Nitrierbaumwolle zur Sprengstoffbrikation und der Preis (40 bis 50 Mk. pro 100 kg) seien dieselben für gebleichte Linters und gebleichte Baumwollabfälle. Bei der vorgeschlagenen neuen Fassung des Tarifs dürfte es zweifelhaft sein, ob gebleichte Linters und gebleichte Baumwollabfälle unter den Spezialtarif II fielen und er werde deshalb, um dies klarzustellen, den angegebenen Zusatz beantragt.

Wir haben die Interessenten aufgefordert, zu diesem Antrage Stellung zu nehmen. Es sind Äußerungen von den Handelskammern in Mülheim/Rhein, Münster, Lennep, Leonberg, Göttingen, Hamburg, Hilbersdorf, Potsdam, Schweinfurt, Sagan, Hanau, Zittau, Nürnberg, Münster, Rottweil und Heidelberg sowie von einer Firma in Hordau eingelaufen. In allen wird die Detarifierung befürwortet.

In unserem Bericht über die letzte Sitzung ist mitgeteilt, daß der Preis der Linters für 100 kg nach den Ermittelungen der Eisenbahndirektion Altona zwischen 35 bis 40 Mk., der Angabe der Handelskammer Hilbersdorf Potsdam Schweinfurt Sagan Hanau Zittau Nürnberg Münster Rottweil und Heidelberg sowie von einer Firma in Hordau eingelaufen in allen wird die Detarifierung befürwortet.

In unserem Bericht über die letzte Sitzung ist mitgeteilt, daß der Preis der Linters für 100 kg nach den Ermittelungen der Eisenbahndirektion Altona zwischen 35 bis 40 Mk., der Angabe der Handelskammer Hilbersdorf Potsdam Schweinfurt Sagan Hanau Zittau Nürnberg Münster Rottweil und Heidelberg sowie von einer Firma in Hordau eingelaufen in allen wird die Detarifierung befürwortet.

Handelskammer Hannover: Linters roh 30, gebleicht 60 bis 65 Mk. Baumwollabfälle und 50 bis 60 bis 65 Mk. gebleicht über 60 Mk. Handelskammer Südwestdeutschland: Linters roh 25 bis 35 Mk., gebleicht bis 75 Mk. Industrie Wandsbek: Linters roh 30 bis 40 Mk. gebleicht 50 bis 60 Mk. Handelskammer Zittau: Steigerung der Preise der Linters durch das Bleichen um 10 bis 20 Mk.

Wenn durch den Wert der Linters durch das Bleichverfahren verhältnismäßig stark erheblich gesteigert wird, so ist es sich doch nicht so hoch, daß die Anwendung des Spezialtarifs II Bedenken entgegen. Da durch den Wettbewerbsgedanken durch die Detarifierung nicht gestört werden, empfehlen wir auch die gebleichten Linters in den Spezialtarif II zu setzen.

Die gebleichten Baumwollabfälle nach diesem Tarif zu behandeln ist schon wegen der Gleichstellung wie den Linters gegeben, nämlich die schon bisher diesen Tarif genossen haben und überhaupt günstiger gestellt waren als die Linters. Wie die von uns für gebeten, im Tarif die gebleichten Abfälle besonders zu erwähnen, da unseres Erachtens Abfälle nach einer Fabrikationsbehandlung unterworfen sind, hierdurch zu einer neuen Ware werden.

Die Handelskammer in Düsseldorf hat die Frage aufgeworfen, ob unter gebleichten Linters auch die für Nitrierzwecke geeigneten, also gereinigten Rohbaumwollabfälle zu verstehen sind.

Die Linters werden in den Bleicherei nicht nur mit Chlor behandelt, sondern auch mechanisch und chemisch von Resten der Samenkapseln, Holzteilen, Blättern, Staub und Sand gereinigt. Unseres Erachtens ist es nicht erforderlich, im Tarif besonders hervorzuheben, daß diese Reinigung den Spezialtarif II nicht berührt, ebenso wenig wie eine Reinigung der Abfälle der Be- oder Verarbeitung von Baumwolle. Die Frage wird also ohne weiteres zu bejahen sein.

Nach der gegenwärtigen Fassung des Tarifs ist der beantragte Zusatz in etwas anderer Weise als von den antragstellenden Verwaltungen vorgeschlagen zu machen. Wir beantragen:

1. Bei der Position des Spezialtarifs II „Abfälle der Be- oder Verarbeitung von Baumwolle, soweit nicht im Spezialtarif II genannt" den Zusatz zu machen „auch gebleicht".
2. Bei der Position des Spezialtarifs II „Linters, rohe" das Wort „rohe" zu streichen durch „auch gebleicht".
3. Den Beschluß für dringlich zu erklären.

Im Anschluß an diesen Berichtsantrag beantragte der Berichterstatter der Tarifkommission, „Linters und gebleicht" in das Verzeichnis IV (großräumige offene Wagen) einzustellen, der Artikel sei ebenso sperrig wie die bereits dort genannten Abfälle der Be- und Verarbeitung von Baumwolle. Ferner möchte er über die sehr lebhaften Vorschläge der Verwaltung auch noch insofern hinausgehen, ob er nicht nur die dringliche, sondern die äußerst dringliche Behandlung der Sache empfehle.

Der Berichterstatter des Verkehrsausschusses erklärte, daß der Ausschuß den Anträgen zustimme. Übrigens sei es ihm überhaupt nicht recht verständlich, daß man die gebleichte Baumwolle tariflich anders als die rohe behandelt habe, da ja gebleichte von der rohen weißen Baumwolle mit dem bloßen Auge nicht einmal von einem Fachmann geradezu denn von den Dienstleuten der Eisenbahn unterschieden werden könne.

Der Vertreter der Kaiserlichen Generaldirektion in Straßburg hielt den Antrag sachlich nicht für begründet. Die Handelskammer Mülhausen i. E. hat sich dahin ausgesprochen, daß gebleichte Linters schon als veredelt anzusehen seien und bei ihrem Preise von 15—20 bis dem Spezialtarif I unterstellt werden müßten. Den Einspruch der Stelle, die mit den Verhältnissen im Elsaß genau vertraut sei, dürfte er für begründet und für so beachtenswert, daß die Versetzung der gebleichten Ware in den Spezialtarif I abzulehnen.

Der Vertreter der Tarifstelle München schloß sich diesen Ausführungen an. Der wirkliche Preisunterschied, die Preislage an sich und allgemeine Tarifgrundsätze sprächen für eine verschiedene Tarifierung von rohen und gebleichten Linters. Demgegenüber könne man keinen zwingenden Grund im tarifarische Gleichstellung erkennen, insbesondere könne man den Umstand daß bisher zum Teil irrtümlich ein zu niedriger Tarif angewendet worden sei, ob ein solchen Grund ansehen und es dürfe es für bedenklich, daß neuerdings wiederholt einseitiger Auslegung oder auch falscher Tarifanwendung der Dienstorten eine ausschlaggebende Bedeutung bei der Detarifierung beigemessen worden sei.

Gegen den Abänderungsantrag der kaiserlichen Generaldirektion in Straßburg wird von verschiedenen Seiten eingewendet, daß wenn auch eine wesentliche Wertsteigerung mit dem Bleichen verbunden sei, der Preis der Ware die Einreihung in den Spezialtarif II nicht hindern. Es bliebe noch zu berücksichtigen, daß die rohe

Digitized by Google

Baumwolle dem Spezialtarif I angehört, zum großen Teil aber zu billigeren Ausnahmetarifen geführt werde. Die gebleichten oder dicht mercerisierten Anfälle die schon jahrelang den Spezialtarif I genossen hätten, erhielten mit der Verzollung in den Spezialtarif I also zum Teil ungünstiger behandelt werden. Eine Frachterhöhung werde die nicht unbedeutende Ausfuhr ungünstig beeinflussen. Die gebleichten Linters müßten wiederum den gebleichten Abfällen gleichgestellt werden.

Bei der Abstimmung wurden die Anträge zum Verkehrsausschuß einstimmig, von der Tarifkommission mit 14 gegen 4 Stimmen angenommen. Sudermann

— — —

Kongresse und Ausstellungen.

Der **Verein deutscher Chemiker** hielt in den Tagen vom 29. Mai bis 2. Juni 1912 seine 15. Hauptversammlung in Freiburg i. Br. ab, die einen glänzenden Verlauf nahm. In der Festsitzung erregten besonders Interesse die Vorträge von Geh. Rat Prof. Dr. Hesse in Kiel und Dr. F. Hofmann in Elberfeld. Der verdiente Vorsitzende des Vereins, Geh. Rat Dr. Duisberg überreichte Herrn Geh. Rat Hesse für seine wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiete des Kautschuks die goldene Liebig-Medaille und stiftete gleichzeitig eine Liebig-Medaille, welche von Excellenz Prof. Fischer selbst seinem früheren Schüler Dr. Hofmann überreicht wurde. — Die Veranstaltungen des Kongresses waren von einem Ortskomitee in außerordentlich aufmerksamer Weise vorbereitet, besonders hatten sich Prof. Dr. Chausmann und Prof. Dr. Fanno verdient gemacht. Eine beschränkte Anzahl der Festteilnehmer dürfte noch an einem von Prof. Dr. Fanno und Gemahlin in Staufen veranstalteten Feste teilnehmen, das allen Beteiligten in schönster Erinnerung bleiben wird.

Technische Notizen.

Azetat-Lacke. Um Papier, Pappe, Gewebe u. dgl. derart zu imprägnieren, daß sie vollkommen wasserbeständig und damit abwaschbar werden, sind die aus Zelluloseazetaten, besonders Zelluloseazetaten hergestellten Lacke infolge der großen Wasserfestigkeit der durch gebildeten Ueberzüge meist sehr geeignet. Insbesondere zeigen die Imprägnierungen mit chloroformlöslichen Azetaten äußerst große Wasserbeständigkeit, während alkohollösliche und azetonlösliche Azetate zwar nur geringe, aber doch merkliche Empfindlichkeit gegen Wasser besitzen, daß ihre Anwendung für viele derartige Zwecke ausgeschlossen ist. Gleich beim Erscheinen der Azetatlacke im Handel empfahl man die zur Imprägnierung von Dachpappen und verwandten textilen wertvollen Gewebe, denn der früher für diesen Zweck benutzte Nitro- (Zapon-) Lack steht in dieser schlimmen Hinsicht, daß die von ihm erst Lacke der Zeit abgespaltene Salpetersäure die Dokumente vernichtet, daß sie also dort zerstört, wo er schützen soll. Azetatlack könnte höchstens Essigsäure abspalten, deren Einfluß auf die Zellulosefaser praktisch ohne Belang ist. Ferner benutzte man den Azetatlack zum Lackieren von Filtern, um den Entritt des Faßinhaltes in das Holz zu verhüten. Da chloroformlöslicher Azetat nur in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Essigäther löslich ist, so sind die mit Azetat „angepichten" Filter für Oele, Fette usw. undurchdringlich. Dasselbe gilt von Verpackungen für Speisefette, Butter usw. Ein weiteres Anwendungsgebiet findet der Azetatlack überall da, wo Papier, Pappe und Gewebe nicht nur wasserundurchlässig, sondern sowohl wasserabstoßend gemacht werden müssen, daß sie selbst gegen Aufnahme von hygroskopischem Wasser geschützt sind. Z. B. dürften sich die Azetatlacke zum Tränken von Badeund Aeroplanstoffen, die durch die Imprägnierung mangelnd brennbar werden, und sogar als bakterienfreies Isolationsmaterial ersten Ranges darstellen, bestens geeignet sein. Auch zum Schutz von Patronenhülsen gegen Wasser sind Azetatlacke zu empfehlen. Beste Zeitungen haben die Industrien bei Verwendung von chloroformlöslichen Azetatlacken zu verzeichnen, die durch abwaschbare Lacküberzüge ihre Erzeugnisse gegen Verschmutzen sichern müssen, was allem an der an die Dauerwäschefabrikation erinnert. Auch die Spielkartenfabrikation soll wird in den Azetatlacken ein schätzenswertes Hilfsmittel zur Erzeugung schmutzsicherer abwaschbarer Karten finden, sobald die sich entschließen dürfen, Druckfarben zu mischen, die vom Tetrachlorkohlenstoff nicht zum Abschwimmen gebracht werden. Dieselbe gilt von der Photoindustrie, vom Landkartendruck usw. Ueberstreicht man Pappe oder dünne Papiere mit einem Azetatlack ein oder mehrere Male je nach Bedarf, so erhält man einen wasserfesten und leicht anschmutzenden Schutzüberzug, dabei bleibt je nach Konzentration des verwendeten Lackes der Gefüge der Oberfläche erhalten, so daß man dem Papier vom die Imprägnierung nicht ansieht, oder es entsteht ein glänzendes durch aufbrechender Ueberzug. Auf jeden Fall bleiben die so imprägnierten Papiere abwaschbar und undurchdringlich für Oele, Fette, Seifenwasser usw. Will man Stoffe noch vollständiger imprägnieren, so empfiehlt es sich, sie zuerst in einer 2½prozentigen Azetatlack-Lösung, den Ueberschuß durch Auspressen zu entfernen und dann die überflüssige Lösung mit einem Schutzmittel zum dauerhafteren Lack zu versehen. Derartig imprägnierte Stoffe eignen sich gemäß bestens für abwaschbare Wandbekleidung, ferner als Futter für leichte Sakkos u. B. für Arbeiterkleiderschränke u. dgl. Ein besonderes Vorteil der Zelluloseazetate besteht darin, daß sie sich mit Farbstoffen (Anilinfarben) ohne besondere Vorbehandlung nicht direkt anfärben, so daß ein auch Farbflecke wie sie z. B. durch gefärbte Gewebe vom und derlei Ueberzügen entstehen können, mit Wasser nachkommen abwaschbar sind. Auch kann beschränkt sich chloroformlöslichen Azetate hervorragend, während die azetonlöslichen Azetate Spuren von Farbstoffen aufnehmen, die durch Waschen nicht zu entfernen sind. Die azetonlöslichen Azetate nähern in diesem Verhalten gegen Farbstoffen schon an das Verhalten der Nitrozellulosen. Der gesamte Vorteil des Nichtanschmutzens durch Farbstoffe kommt hauptsächlich im Vergleich zu Ueberzügen aus Nitrozelluloselacken (Zaponlack, Kollodiumlack) in Betracht, welche Lacke ziemlich beträchtliche Anfärbevermögen besitzen. Man kann sich dessen leicht übersegen, indem man z. B. von drei weißen Pappstreifen den einen mit Nitrozelluloselack, den anderen mit azetonlöslichem Azetat imprägniert und alle drei nach dem Trocknen mit Kopierstift (Tintenstift) anschreibt. Bestreicht man nun die angeschmutzten Stellen mit Seifenwasser, dann ab und spült dann mit etwas Wasser nach, so zeigt sich folgendes: Bei dem mit Nitrozelluloselack imprägnierten Pappstreifen sind die Farbstriche nicht verschwunden, der Farbstoff ist zum Teil in die Umgebung der ursprünglichen Striche eingedrungen. Bei dem mit azetonlöslichem Azetat behandelten Pappstreifen sind die Farbstriche zum größten Teil verschwunden, sie sind aber doch noch deutlich sichtbar, indem das Azetat Fingerabdrücke aufgenommen hat, die nun durch wiederholtes Waschen nicht entfernbar sind. Der mit chloroformlöslichem Azetat imprägnierte Pappstreifen jedoch ist unbeschadet geworden; bei ihm sind auch die letzten Spuren der Farbstriche verschwunden. Zu diesen Vorzügen der Lacke aus chloroformlöslichen Azetaten kommt noch das der absoluten Feuersicherheit dazu. Die chloroformlöslichen Azetate lassen sich nämlich in nicht brennbaren Lösungsmitteln, während das bei den azetonlöslichen Azetaten verwendete Aceton leicht brennt. Nitrozellulose aber an sich ein sehr feuergefährlicher Körper ist, erst recht natürlich in Aether-alkoholischer Lösung. Chloroform ist für Lacke aus chloroformlöslichen Azetaten vorzuziehen, abgesehen von seinem ziemlich hohen Preis das zu einer sehr niedrigen Siedepunkt (61° C.) und mit demselben sehr flüchtig. Sehr geeignet ist dagegen das viel billigere Tetrachlorkohlenstoff (Azetylentetrachlorid), wenngleich der hohe Siedepunkt von 147° C. besitzt, trotzdem aber flüchtig genug ist, um genügend schnelles Trocknen des Lackes zu ermöglichen. Die Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffs als Lösungsmittel für Azetylzellulose ist durch D.-R.-P. 1[illegible]53 d gesetzlich geschützt. Mancher wird sich vielleicht im ersten Moment an dem eigentümlichen Geruche des Tetrachlorkohlenstoffs stoßen, nicht daß dieser besonders unangenehm wäre, aber er benimmt den längeren Aufenthalt den Kopf. Es ist jedoch ein Leichtes, sich dieses zu schützen, indem man beim Verarbeiten des Lackes mit der nötigen Vorsicht zu Werke geht und insbesondere durch Aufdecken des Gefäßes Verdunstung vermeidet, daß keine größeren Mengen des Lösungsmittels die Arbeitsräume erfüllen. Ich habe auf diese Weise Mengen von Tetrachlorkohlenstoff verarbeitet, ohne daß ein Arbeiten auch nur die geringste Belästigung verspürte. An den imprägnierten Sachen ist der Geruch nach völligem Austrocknen dann noch mehr zunehmen und verliert sich bald. Ja nach den Umständen kann der Geruch auch durch Zusätze verdeckt werden. In sehr schwierigen Fällen (bei dickeren Schichten usw.) hat sich nachträglich eine Behandlung mit Alkohol, wo solche möglich, als sehr bewährt, da dieser auch die letzten Spuren des Tetrachlorkohlenstoffs aus der Lackschicht entfernt. Hand in Hand mit der hohen Güte der Wasserbeständigkeit geht gutes Isolationsvermögen, denn da das Azetat nicht hygroskopisch ist und schon an sich einen schlechten Leiter darstellt, so isolieren die damit überzogenen Stoffe auch in feuchten Räumen dauernd. So stellen z. B. mit Azetatlack überzogene Papierstreifen einen sehr guten Isolator dar und übertreffen in dieser Beziehung Vulkanfiber bei weitem. Das Anfrogen des Lackes auf Gewebe, Papierbahnen u. dgl. kann durch Tauchen (Durchziehen durch den Lack) oder auch durch Aufträgwalzen, wie in den Lackier- oder Emaillirmaschinen, erfolgen. Unfertige Gegenstände wird man vorsichtig eintauchen und abscheiden. Daß haben Versuche ergeben, daß Zelluloseazetatlack recht bedeutend ergiebiger wirkt als die Nitrozelluloselacke, so daß z. B. bei letzterem eine oder bis höchstmalige Behandlung eines Gemisches erforderlich, nur um die gleiche Wirkung zu erzielen wie durch eine ein- bis zweimalige Behandlung mit Azetatlack. Dies ist für die Preisstellung wichtig, da diese größere Ergiebigkeit den höheren Preis des Azetatlackes meist mehrfach auszugleichen vermag. Wie man sich kann um Wickelungen handelt, die durch andere Lacke nicht zu erreichen oder gar nicht zu haben sind. — (man denke z. B. an die oben dargelegte Verwendung des Anschmutzens durch Farbstoffe) — da fällt der höhere Preis kaum in die Wagschale, zumal wenn man die übrigen Vorteile wie Feuersicherheit, größere Wasserbeständigkeit usw. in Betracht zieht. (Papierzeitung.)

Verfahren zur Behandlung von rohen und verunreinigten Jute-Hanf-, Flachs und anderen Gespinstfasern. (Richard Sadowski und Salzgitter.) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von rohen Fasern und Geweben aus Hanf, Flachs, Jute

Digitized by Google

Hanf und anderen Gespinstfasern. Das neue Verfahren bezweckt, die so behandelten Stoffe weicher und geschmeidiger zu machen, indessen dürfe aber durch Erhöhung der Feinheit der Faser die Verspinnung an höheren feineren Garnnummern zu ermöglichen.

Es sind bereits Verfahren bekannt, Pflanzenfasern durch eine künstlich eingeleitete Gärung aufzuschließen. Demgegenüber besteht das Wesen des neuen Verfahrens darin, daß die zu behandelnden Stoffe einem Gärbade zugesetzt werden, dem zur Erzeugung der erwähnten Gärpilze Glycerin zugesetzt wird, worauf dann die so behandelten Stoffe in reichlichem Wasser ausgespült und getrocknet werden. Um eine noch höhere Feinheit der Faser zu erzielen, kann man die dem Gärprozeß ausgesetzt gewesenen Fasern nach dem Ausspülen in ein Bad mit einer schwachen, wässrigen Lösung von Natriumsuperoxyd (Fa. bis höchstens 3 pCt. beingen, worauf dann wieder in der oben angegebenen Weise das Nachspülen in reichlichem Wasser erfolgt.

Im folgenden soll eine beispielsweise Ausführungsform des Verfahrens angegeben werden, und zwar in Bezug auf Jute. Zur Behandlung von 50—60 kg Jute wird diese einem Gärbade von 100 Liter reichlichem Wasser zugesetzt, dem 2,5 kg Zucker und 1,5 kg beste Stammweinhefe, sowie noch 0,25—0,5 kg Glycerin zugesetzt sind. Dieses Bad wird auf einer Temperatur von 25—40° C. gehalten. Nach der erfolgten Gärung kann man die Fasern, wenn sie den erwünschten Grad von Weichheit noch nicht erlangt haben, nochmals dem oben genannten Gärbade zusetzen, das dann zur Verstärkung der Wirkung einen weiteren Zusatz von 1,0 kg Zucker und 0,15 kg Glycerin erhält. Nachdem die Stoffe aus diesem Bade herausgenommen sind, erfolgt das Spülen in reichlichem Wasser und erforderlichenfalls das Trocknen.

Das Wesen dieses Gärbades und seine Unterscheidung gegenüber anderen bekannten Gärungsprozessen besteht in der Zusatz von Glycerin, das als Nährmittel für den hier zu erzeugenden Gärpilz dient. Dieser besondere Gärpilz bei die Wirkung, daß er die gummiartigen Stoffe der Faser quellen und die Zellenbündel lockert, das Zellendern selbst oder anbeschädigt läßt. Es wird dadurch eine schöne, weiche, höchstens Milch ähnliche Faser erzielt, die sich zum Verspinnen bis zu Nummern 60 und höher vorzüglich eignet. — Hierdurch unterscheidet sich das neue Verfahren von Rhabaham, bereits bekannten Verfahren, die stets eine wollartige Beschaffenheit der behandelten Fasern erzielen wollen, andrerseits den Zellern abnehmlich vollständig zerstören. Bei allen diesen bekannten Verfahren wird nicht das auf der vorliegenden Erfindung erstrebte und tatsächlich erreichte Erfolg erzielt, daß einerseits bei verminderter Reißwiderstandsfähigkeit eine glatte schlanke Faser erhalten wird. Diese Eigenschaften müssen aber sorgfältig vorhanden sein, wenn man ein schönes Garn herstellen will.

Die oben beschriebene Jutebehandlung hat gegenüber anderen bekannten Verfahren den Vorteil, daß die zur Fertigung von Flachs und Rhabaham Fetten oder Ölen fortfallen kann. Diese Beifügungen sind bisher erforderlich gewesen, da man auf andere Weise nicht gelingen wollte, den Faser die erforderliche Weichheit mitzuteilen. Hierin liegt auch der Grund dafür, daß infolge der fettigen Gerüche, den die fertigen Fabrikate bisher hatten, diese von der Verwendung für Bauzwecke ausgeschlossen waren.

Wie bereits oben erwähnt, kann man die nach dem neuen Verfahren behandelten Jutefasern in denjenigen Fällen, wo es sich um die Erzielung einer ganz besonderen Feinheit der Faser, die dann bis zu Nummer 300 und höher versponnen werden kann, handelt, nach dem Ausspülen einem Bade aus höchstens dreiprozentigen wässrigen Lösung von Natriumsuperoxyd aussetzen. Die Fasern bleiben drei Tage lang in diesem Bade, werden dann nochmals gespült und in beliebiger Weise weiter verarbeitet. Derartig behandelte Fasern zeichnen sich durch Glanz, Weichheit, Geschmeidigkeit und dem Grade ihrer Feinheit nach durchaus der besten Seide. Es sei hierzu noch bemerkt, daß an sich die Verwendung von Natriumsuperoxyd als Bleichmittel bekannt ist, nicht aber als Mittel zur Erzielung einer erhöhten Feinheit. Diese letztere Wirkung durch den Zusatz von Natriumsuperoxyd dürfte auch bei den bekannten Verfahren nicht eintreten, weil sie abhängig ist von der Auflockerung der Zellenbündel, die bei den bekannten Garverfahren nicht möglich war. Erst durch die Auflockerung der Zellenbündel, wie sie das neue Verfahren erzielt, wird das Natriumsuperoxyd Gelegenheit gegeben, die Fasern derart zu durchdringen, daß dadurch eine die bei Erzielung gehende Feinheit der Fasern hervorgerufen wird. Das zugesetzte Natriumsuperoxyd wird natürlich auch beim neuen Verfahren eine bleichende Wirkung ausübt, doch soll diese neben der gehenden Wirkung keinen Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden.

Es versteht sich, daß das oben angegebene Verfahren, dessen Verwendung beispielsweise bei Jute näher beschrieben worden ist, auch für alle anderen Faserstoffe, Flachs, Hanf, Ramiefasern u. dgl. sich eignet.

Patentansprüche. 1. Verfahren zur Behandlung von roher und verarbeiteten Jute-, Flachs-, Hanf-, Ramie- u. dgl. Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß die rohen Fasern, bezw. die Garne und Gewebe aus diesen Faserstoffen einem Hefe enthaltenden Gärbade ausgesetzt werden, dem Glycerin zugesetzt wird, worauf dann die so behandelten Stoffe in reichlichem Wasser ausgespült und gegebenenfalls getrocknet werden. — 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer noch höheren Feinheit die Fasern nach dem Gärbade in ein Bad einer wässrigen Lösung von Natriumsuperoxyd gebracht werden.

Personalnotizen.

Mülhausen i. E. Paul D. Bassenge, Direktor der Vereinigten Glanzstofffabriken und Mitglied der I. Kammer für Elsaß-Lothringen, stiftete anläßlich des 10-jährigen Jubiläums der Kaiser-Wilhelm-Ges. erstmals 15 000 Mk. für allgemeine Universitätszwecke.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

38h. B. 54097. Verfahren zum Tränken von Holz und anderen feuchten Gegenständen. — Dr. E. R. Bassenge in Charlottenburg. — 3. III. 10.

14a. B. 47332. Verfahren zur Darstellung von Diazoazolen. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 14. III. 11.

14a. K. 47775. Verfahren zur Darstellung von in Benzolkern und in Chlorolkern substituierten Acetylaminoazolen. — Kunst in Co. in Ludwigshafen a. Rh. — 28. IV. 11.

29b. H. 55092. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung. — K. de Haen, Chem. Fabrik „Lister" in Seelze bei Hannover. — 12. VIII. 11.

29b. T. 14844. Verfahren zur Darstellung von Zellulosemischungen (Zus. zu Anm. T. 19350.) — Dr. Wilhelm Traube in Berlin. — 4. VIII. 11.

34a. D. 41980. Vorrichtung zum Rändeln von Kautschukmilch. — Robert Denny in Singapore. — 29. III. 11.

14a. F. 32648. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pinakons. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 1. III. 11.

44b. C. 44141. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. — Chemische Werke, vorm. Dr. Heinrich Byk in Charlottenburg. — 17. XII. 10.

39d. L. 30151. Verfahren zur Herstellung von zellulosehaltigen Massen. — Celluloid Company in Newyork. — 3. V. 10.

44b. L. 44461. Herstellung eines [illegible] Zelluloidersatzes aus Eiweißstoffen wie z. B. Gelatine oder Kasein bezw. einem Gemisch dieser Stoffe. — L. L. Th. Ladré in Aachen (Belg.). — 2. V. 11.

Erteilungen.

29a. 244349. Spinnmaschine für Kunstfäden. — Bruno Bennewitz in Charlottenburg-Berlin. — 16. IX. 11.

29b. 245172. Verfahren zum Fällen von Gebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. — Rudolf Pawlitzewski in Görlitz, Lausitz. — 13. — 2. X. 11.

29b. 245303. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. — Henry Bassenge in Philadelphia. — 14. VII. 10.

44a. 248268. Vorrichtung zum Umhüllen von Wattebällen mit einer Schicht aus Gummi oder einem ähnlichen Stoff. — James Manda in Stoughton, V. St. A. — 29. XII. 11.

44d. 248178. Verfahren zur Herstellung einer dem Kautschuk ähnlichen Substanz. — Gesellschaft für Tannenwaxstoffe m. b. H. in Duisburg-Meiderich. — 21. XI. 11.

44b. 248399. Verfahren zur Beschleunigung und Vervollständigung der Polymerisation von Kautschuk oder kautschukähnlichen Substanzen. — [illegible] Homologen und Analogen. — [illegible] in Elberfeld. — 21. III. 11.

39b. 248480. Verfahren zur Herstellung von für die Gewinnung von Kunstfäden und ähnlichen Gebilden geeigneten Lösungen. — (Zus. zu Pat. 240751.) — Dr. Leonhard Lederer in Solingen. — 26. III. 09.

39a. 248436. Verfahren zum Glätten von Kunstfäden. — Paul Zimmer in Berlin, Schönhauser Allee 179. — 26. I. 11.

39b. 248484. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kohlehydraten und Alkaliverbindungen. — Nederlandsche Vennootschap Hollandsche Fabrieken Maatschappij in Amsterdam. — 30. VIII. 11.

39d. 248492. Verfahren zur Herstellung von künstlichen weichen Verwendung von Lederabfällen. — Hide Fibre Leather Company in Boston, V. St. A. — 8. I. 11.

44b. 247396. Verfahren zur Verwertung von Abfällen von Stahlhalbzeugen. — Deutsche Xylolitfabrik in Potschappel. — 24. X. 11.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. Hermann Kessler in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Gallmayr, Kgl. Hofbuchdruckerei in München.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunsthörnern, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Franz J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Bernauer (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Darmstadt), Professor Max Bollmann (Würzburg), Professor Dr. E. Brennert (Demnach i. E.), Dr. Rudolf Dittmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Hilfenberg-Grossen), Dr. Arthur Einhorn (Berlin), Dr. H. Fischer (Berlin), Dozent Reg. Baumeister M. Gerstmayer (Berlin), Geh. Reg. Rat Professor Dr. Heinrich (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. Hofmann (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Posad), Professor Dr. A. Jenkins (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Perl), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hinsel), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. W. Seiler Salda (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Eduard G. Winslow (Milltown, N.J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

1. Juli 1912 | [illegible] | 2. Jahrgang Nr. 13

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ueber den künstlichen Kautschuk vom wissenschaftlichen Standpunkt.

Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Carl Harries in Kiel.

(Vortrag gehalten auf der Jubiläums-Generalversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Freiburg i. B. 1912.)

Hochansehnliche Festversammlung! Es ist nicht lange her, seit ich damals auf der Generalversammlung unseres Vereins in Dresden eine Unterrichtung über den damaligen Stand meiner Untersuchungen auf dem Gebiete des natürlichen Kautschuks geben durfte. Trotzdem hat die Chemie des Kautschuks gerade in dieser Zeit einen wesentlichen Erfolg erzielt. Als solcher kann wohl die Verwirklichung der Synthese oder besser gesagt der künstlichen Darstellung des Kautschuks betrachtet werden, da sie die Möglichkeit seiner technischen Verwertung in unmittelbare Nähe bringt. Ueber diesen künstlichen Kautschuk in wissenschaftlicher Beziehung einige Mitteilungen zu machen, bin ich hier heute eingeladen worden, für welche hohe Auszeichnung ich Ihnen herzlich danke. Allerdings möchte ich mich von vornherein entschuldigen, wenn ich eine populäre Darstellung dieses komplizierten Stoffes vom wissenschaftlichen Standpunkt nicht immer durchführen kann.

Den Ausgangsmaterial für die künstliche Bereitung des Kautschuks ist das Isopren, ein verhältnismäßig einfacher Kohlenwasserstoff, der Butadienreihe zugehörig, der demnach auch den Namen β-Methylbutadien führt. Dieses wurde bereits vor ca. 50 Jahren von Williams entdeckt, als er den natürlichen Kautschuk trocken destillierte; hierbei bildete sich das Isopren, aber nur in sehr kleinen Mengen und noch nicht einmal rein. Später fand Tilden, daß er aus Terpentinöl entsteht, wenn man dieses Produkt der Naphthalene durch glühende Röhren leitet. Wie Gottlieb und ich später zeigen konnten, ist es nicht der Hauptbestandteil des Terpentinöls, das Pinen, sondern die Dipenten, welches die Spaltung zu Isopren eingeht. Diese Methode ist durch vielfache Studien sehr vervollkommnet worden, die dürfte vielleicht immerhin keine Wichtigkeit erlangen.

Viele Forscher haben sich mit der Aufklärung der Konstitution des Isoprens und seiner Bereitung beschäftigt; aber bis in die neueste Zeit blieb es ein schwer zugänglicher Stoff. Doch kann auch das Problem der billigen Herstellung des Isoprens jetzt als gelöst betrachtet werden; auf diesen nicht technischen Stoff kann ich hier nicht eingehen. Auch das Butadien oder Erythren, das einfachste Glied der Reihe, der zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe und dann vielfach höhere Homologen, das β-γ-Dimethylbutadien, sind jetzt ebenfalls leicht zugänglich. Das ist besonders wichtig, weil nach denselben Methoden, wie das Isopren in einen künstlichen Kautschuk übergeführt werden kann, der dem natürlichen entspricht, sich auch das Butadien und das Dimethylbutadien in kautschukähnliche Produkte umwandeln lassen, die man als niedere und höhere Homologen des Kautschuks anzusehen berechtigt ist. Hier bietet sich der chemischen Forschung noch ein weites Feld, und man kann der Vermutung nicht widerstehen zu prophezeien, daß das Gebiet in Zukunft vielleicht eine ähnliche Entwickelung wie dasjenige der Farbstoffe nehmen wird. Man wird in jedem Zweck seinen besonderen künstlichen Kautschuk herstellen.

Derjenige, der den genialen Gedanken zuerst geäußert hat, daß das Isopren zum Kautschuk in einem ähnlichen Verhältnis wie das Styrol zum Perentyrol stehe, war der Franzose Bouchardat, von dem auch der technisch wertvolle Nachweis herrührt, daß sich beim Erhitzen von Terpentinöl Pinen mit Spuren Abkömmlingen des Dipentens, dem Nebenprodukt des Kamphers, bilden. Bouchardat bearbeitete 1879 das Isopren mit Salzsäuregas, neben Isoprenhydrochlorgemischen ein Stoff von kautschukähnlichen Eigenschaften entsteht. Diese Versuche sind von Tilden 1882—84 weiter verfolgt worden; obwohl aber später zahlreiche Chemiker die Versuche wiederholten, gelang es nicht mehr, die von den ersten Entdeckern eingehaltenen Bedingungen aufzufinden, weswegen die behaupteten Resultate oft in Frage von mir angezweifelt worden sind.

Da es heute aber außer Zweifel steht, daß Isopren in Kautschuk überführbar ist, so müssen wir die Priorität von Bouchardat und Tilden anerkennen.

Vom Jahre 1884—1910 hörte man nichts weiter über den künstlichen Kautschuk in der Oeffentlichkeit. Gelegentlich meines Vortrags in Danzig 1907 habe ich darauf hingewiesen, daß nach der von mir aufgestellten Konstitution des natürlichen Kautschuks, die Möglichkeit

Digitized by Google

kut des Uebergangs von Isopren in Kautschuk gegeben wäre. Im Jahre 1910 war ich denn in der Lage, gelegentlich eines Vortrages in Wien mitzuteilen, daß es den Elberfelder Chemikern, Dr. Fritz Hofmann und Dr. Carl Coutelle 1909 gelungen war, aus Isopren nach einem geheimen Verfahren Kautschuk herzustellen. Sodann konnte ich über das Gelingen eigener Versuche berichten, die dann bestätigten, daß wenn Isopren mit Eisessig bei ca. 100° im Rohre tagelang erhitzt wird, Kautschuk entsteht. Nachträglich erfuhr man, daß das Verfahren der Elberfelder Farbenfabriken darauf in der Einwirkung von Wärme auf die Butadiene beruhe. Man nennt die Methode heute meistens das Autopolymerisationsverfahren. Durch die Patentliteratur wurde alsbald derart bekannt, daß auch eine Reihe anderer Fabriken, insbesondere die Badische Anilin- und Sodafabrik sich auf diesem Gebiete erfolgreich betätigt hatten. Auf die Erklärung, wie man sich den merkwürdigen Uebergang dieser niedrig siedenden, leicht flüssigen Kohlenwasserstoffe Isopren in einen so zähen festen Stoff, wie es der Kautschuk ist, vorzustellen hat, kommen ich nachher zurück.

Später habe ich gefunden, daß die Polymerisation des Isoprens zu Kautschuk durch Zusatz mannichfaltiger Stoffe beschleunigt, durch andere aber verzögert wird, so z. B. begünstigt blankes Kupfer die Bildung von Terpenen, welche man natürlich möglichst vermeiden möchte. Zusätze von kleinen Mengen von Harzen zum Isopren gibt schmierige nebenschwere Produkte. Eiweißstoffe dagegen befördern nach einer Patentanmeldung der Elberfelder Farbenfabriken die Polymerisation zu Kautschuk.

Bei Zimmertemperatur findet die Autopolymerisation beim Isopren und Butadien außerordentlich langsam statt, nur das Dimethylbutadien geht manchmal beim Stehen explosionsartig in ein weißes festes unlösliches Produkt über, wie schon vor 12 Jahren Kondakow beobachtet hat. Dasselbe ist aber nicht identisch mit der durch Wärmepolymerisation erhaltenen Substanz.

Ganz besonders verhält es sich mit der Wirkung der Alkoholmetalle auf die Butadiene, von ich im Sommer des Jahres 1910 entdeckte. Schließt man Butadien in einer Röhre mit Natriumdraht ein, so verschwindet das Butadien nach einigen Stunden vollständig darin und nur kautschukartiger Stoff klebrig lösslich an den Natriumdrahtrest hängt. Auch Isopren wird durch Natrium viel leichter als durch bloßes Erhitzen für sich in einen Kautschuk verändert. Jedoch nun kommt das Merkwürdige, diese sogenannten „Natriumkautschuke", obwohl sie sich in physikalischer Beziehung ganz wie Kautschuk verhalten, sich z. B. vulkanisieren lassen, sind nicht identisch mit den anderen den natürlichen entsprechenden Produkten.

Und so gelange ich jetzt zur Erläuterung einer sehr wichtigen Frage, nämlich der, das Nachweisen der Identität des Kautschuks im allgemeinen und im besonderen. Ist der künstliche aus Isopren bereitete Kautschuk überhaupt chemisch identisch mit dem natürlichen? Wenn man jener übersieht, was alles aus diesem Kohlenwasserstoff entstehen kann, wirklicher Kautschuk, Natrium-Kautschuk, Terpene, Harze, Lacke, Schmieröle, so muß man über die Leichtigkeit erstaunen, mit der die früheren Forscher den von ihnen erhaltenen Produkt als wirklichen Kautschuk angesprochen haben. Es hat erst eines sehr langen Weges bedurft, um diesen Nachweis für gewisse Stoffe, die unter oben angeführten ganz bestimmten Bedingungen bereitet worden, zu führen, andere dagegen auszuscheiden und sie in eine besondere Kategorie zu verweisen.

Zur Zeit von Bouchardat und Tilden hatte man eigentlich gar keine Mittel, um einen sicheren Nachweis zu führen, den mag ihnen als Entschuldigung dienen. Denn die damals allein bekannte sogenannte Tetrabromid des Kautschuks, welches man zu einem Nachweise benutzen könnte, ist sehr wenig charakteristisch, sehr schwer zu erhalten, außerdem liefert der Natriumisoprenkautschuk ein ähnliches Derivat. Die Nitrosite sind viel später erst von mir entdeckt worden, aber auch diese eignen sich nicht zu einem exakten Nachweis, da sie amorph sind und sich schwierig rein darstellen lassen.

Allein die Ozonmethode durch Ozon, seit 1903 von mir eingeführt, hat zum Ziele geführt, wenigstens in chemischer Beziehung. Anhaltspunkte erwohl über die Natur des Kautschuks selbst zu geben, als auch mit ihrer Hilfe zu beweisen, ob ein wirklicher Kautschuk vorliegt oder nicht.

Ich will daher zunächst mit kurzen Worten das Prinzip der Reaktion zwischen Ozon und ungesättigten Kohlenwasserstoffen erklären, wie es sich als Resultat der neuesten Untersuchungen von mir und meinen Schülern Koetschau, Hoeffner, Evers, von Riedenstein, Seitz und Hagedorn ergeben hat. Das Butylen $CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH_3$ z. B. addiert mit Ozonozon (Ozon mit Stickstoffdioxyd und konz. Schwefelsäure gewaschen) das Elemente des Ozons und liefert ein sehr flüchtiges Oel, das normale monomere Ozonid

$$CH_3 \cdot CH - CH \cdot CH_3$$
$$\quad | \qquad\quad | \quad$$
$$\quad O \cdot\cdot\cdot O$$

dann von derselben Zusammensetzung, aber der doppelten Molekulargröße. Mit starkem Ozonozon scheint man andere Produkte, nämlich höhere Körper zu erhalten, die auf die Anlagerung von Ozonen O_3 hinweisen, und zwar gewinnt man schließlich zwei Formen, ein flüchtiges Oel, das monomere Ozonozonid $CH_3 - CH \cdot CH \cdot CH_3$ (mit O_3) und einen dickflüssigen Syrup desselben Formel, aber der doppelten Molekulargröße.

Interessant ist nun, daß das monomere normale Butylen-Ozonid durch Wasserbehandlung mit Ozon unverändert bleibt, während das dimere Ozonozonid umgewandelt wird. Entsprechend heben sich der Isoprenkautschuk, wie der natürliche Kautschuk charakterisieren lassen. Nur beobachtet man keine flüchtigen Ozonide, sondern eine Sirupe, das normale Dioxozonid $C_{10}H_{16}O_6$ mit 6% Reinozon und das Dioxozonid $C_{10}H_{16}O_7$ mit Rohozon gewonnen. Das normale Kautschukdioxozonid $C_{10}H_{16}O_6$ läßt sich durch starkes Ozon in das Dioxozonid überführen, entspricht also dem dimolekularen Butylenozonid, da es wie dieses 2 Ozongruppen enthält.

Sodann komme ich zur Erörterung der Frage, was versteht man mit denn zur Zeit unter einem wirklichen Kautschuk? Wenn ich vom wissenschaftlichen Standpunkt nur in folgendem die Frage zu präzisieren versuche, so möchte ich vorweg bemerken, daß ich diese Definition mit allem Vorbehalt gebe und nur zur Rückerinnerung meiner bisherigen Erfahrungen. Das aus Isopren bereitete Produkt muß aber so wie das natürliche Kautschuk eine zähe, elastische Beschaffenheit besitzen, in Aether, Benzol, Chloroform frisch bereitet nicht zu schwer und nicht zu leicht löslich sein und muß bei längerem Aufbewahren allmählich unlöslich werden. Mit 6% Reinozon behandelt muß es ein dickflüssiges explosives Dioxozonid $C_{10}H_{16}O_6$ und mit Rohozon ein Dioxozonid $C_{10}H_{16}O_7$ bilden, welches bei der Spaltung mit Wasser eine ganz bestimmte Zersetzungsgeschwindigkeit und ganz bestimmte Mengenverhältnisse der Spaltungsprodukte an Laevulinaldehyd $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ bezw. dessen Peroxyd $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHO_2$ und an Laevulinsäure ergeben, nämlich das Dioxozonid 1/2 Aldehyd und

Digitized by Google

$^1/_1$ Säure, das Dioxozonid umgekehrt $^1/_1$ Aldehyd und $^1/_1$ Säure. Entsprechende Ruinkonnen müssen die Homologen Kautschuke anzeigen. Der Butadienkautschuk muß bei der Spaltung seinen Dioxozonid, Succinaldehyd $CHO-CH_2-CH_2-CHO$ und Bernsteinsäure, das Dimethylbutadienkautschuk ein Azetonylazetone $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$ liefern. Die auch dem Elberfelder Polymerisationsverfahren und auch mehrere Essigsäure-Methode hergestellten Kautschuke entsprechen auch in der Tat dieser Charakterisierung.

Aus diesen Untersuchungen über die Spaltungspendeln der Ozonide sind mir meine früheren Arbeiten über aliphatische Ketoaldehyde und Dialdehyde mehr zu statten gekommen. Den Levulinaldehyd entdeckte ich schon im Jahre 1897, den Succinaldehyd 1901. Ohne die genaue Kenntnis der Eigenschaften dieser außerordentlich empfindlichen Körper wäre mir solche Nachweisbarkeit unmöglich gewesen. Das Azetonylazetone wurde von Paal und Knoer beschrieben. Allein diesen Stoffen ist die Stellung 1 4 der Carbonylgruppen und so zeigen sie die sogenannte Knorrsche Pyrolsynthese. Man braucht eine bei der ozonisierenden Prüfung zersetzte eine kleine Probe des Kautschuks zu verseifen, das Ozonid mit Wasser zu kochen und die Pyrolsynthese anzuhängen, um sofort Anhaltspunkte zu haben, ob ein wahrer Kautschuk vorliegt oder nicht.

Nach den geschilderten Gesichtspunkten habe ich weiter den natürlichen und den hochmolekularen Kautschuk eines Isopren mitsamt dem gegen vergleichbaren und bin zu dem Resultate gekommen, daß beide in chemischer Beziehung identisch sind. Am besten kann man das Ergebnis dieses Vergleiches auch einem größeren Hörerkreis durch ein Kurvenbild verdeutlichen, welches dadurch entsteht, daß man die allmähliche Abnahme der Menge des Ozonids, welches durch Kochen mit Wasser herbeigeführt wird, mißt und die erhaltenen Werte auf die Ordinate, die Zeiten auf die Abszisse aufträgt. Man erhält so die Zersetzungskurven der Kautschukozonide, die bei Unbeständigkeit für die Identität der Verbindungen sprechen. Hieraus kann man entnehmen, daß die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen künstlichen Produkte durch Wärmepolymerisation oder durch Erhitzen mit Essigsäure bereitet, sich völlig mit demjenigen eines guten Parakautschuks decken (Fig. 1). Ich war genötigt, dieses Weg zur Führung eines Identitätsnachweises, welcher der physikalischen Chemie entnommen ist, auszuarbeiten, weil die in anderen Körperklassen bisher üblichen Methoden — Vergleich der Schmelzpunkte und Löslichkeitsbestimmungen — auf dem Gebiete des Kautschuks nicht anwendbar sind. Wir haben nämlich mit hochmolekularen Substanzen, sondern mit Abkömmlingen von kolloidalen Stoffen zu tun, und zwischen ersteren und letzteren besteht praktisch ein sehr großer Unterschied. Selbst wenn diese neue Methode noch weiterhin verfeinert wird, möchte ich doch Bedenken tragen, nur ihr allein bestimmte Schlüsse zu ziehen, ohne eine genaue qualitative Bestimmung der einzelnen Spaltungsstücke zu berücksichtigen. Aber auch letzterer Vergleich hat sehr befriedigende Resultate ergeben.

Man sieht ohne weiter, daß der Natriumisoprenkautschuk eine andere Kurve bildet, wie er auch ganz andere Zersetzungsprodukte in reinem Zustande nicht die Spur Levulinaldehyd und Lävulinsäure liefert. Unter Umständen können aber einander ähnliche Zersetzungskurven auftreten, ohne daß der Kautschuk mit dem natürlichen identisch wäre. So stellte sich heraus, daß der sogenannte Piperylinkautschuk (aus dem α-Methylbutadiendimethylen gewonnene) äußerlich dem Isoprenkautschuk recht ähnlich, doch andern Natur ist. Bei seiner Spaltung entstehen ein geringfügiger Mengen

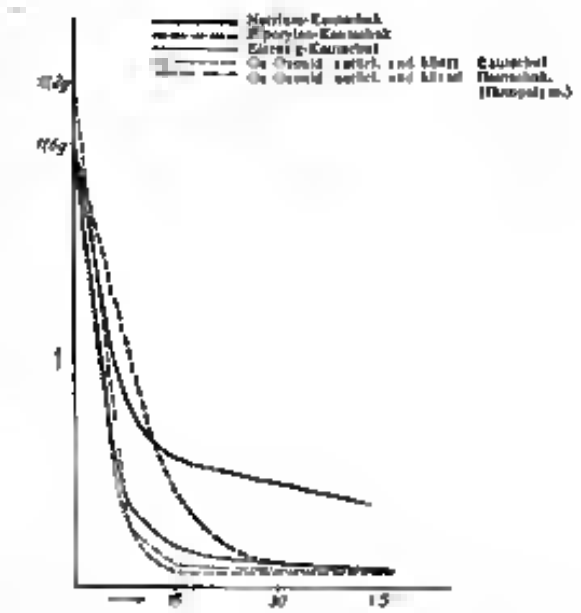
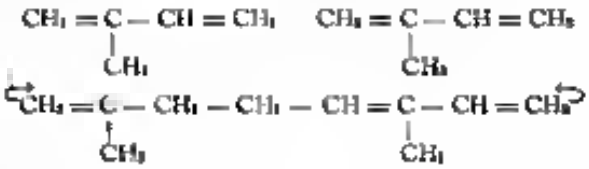


Fig. 1

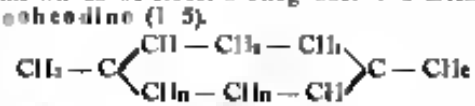
ein Lävulinaldehyd und Säure. Bei der Polymerisierung der Methylbutadien $CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$ dem isomeren des Isoprens sollte man ja eigentlich einen mit dem natürlichen identischen Kautschuk gewinnen können.

Andererseits liefert die Gutta-percha, die dem Kautschuk zwar verwandter ist physikalischer Beziehung aber doch sehr verschiedener Stoff dieselben Zersetzungsprodukte von den Dioxozoniden und dieselben Mengen der einzelnen Spaltungsprodukte. Wie dieser Umstand zu interpretieren ist, werde ich am Schluß erklären.

So gelangen wir ganz von selbst zur Frage nach der chemischen Konstitution des normalen Isoprenkautschuks wie der höchstlichen Kautschukarten überhaupt. Wir haben jetzt zwei Größen zur Beurteilung der Konstitution, nämlich einmal den Abbau des Kautschuks über das Ozonid zu Lävulinaldehyd und Levulinsäure und sodann wieder den Aufbau aus einem Kohlenwasserstoff dessen Konstitution ganz klar liegt. Wenn Isopren durch Polymerisation in eine Substanz übergeht, die bei der Oxydation nur Lävulinaldehyd bzw. Lävulinsäure liefert, so kann dies allein in der Weise erfolgen, daß sich zwei oder mehrere Moleküle davon nebeneinanderschließen wobei je eine Doppelbindung aufgehoben wird. Man könnte diese zunächst in folgender Formulierung wiedergeben:



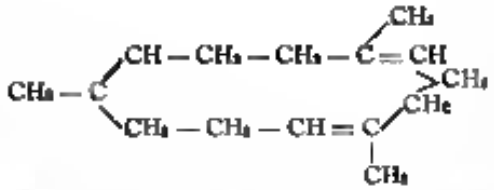
Bei Annahme des Zusammentritts von 2 Molekülen könnte wir so zu einem 8 Ring oder 1 5 Dimethylcyclooctadien (1 5).



Würden mehr Moleküle sich kondensieren, so gelangen wir zu größeren Ringen, bei 3 zu einem 12 K Ring bei 4 zu einem 16 K Ring.

Digitized by Google

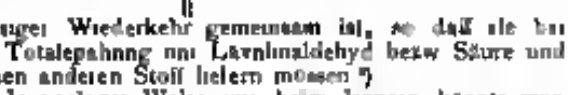
e. B.



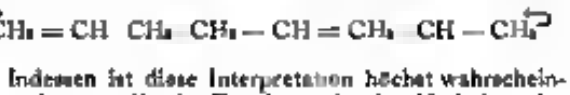
1. 5. 9 Trimethylcyclododekatrien (1. 5. 9).

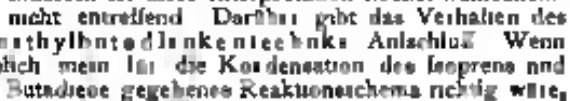
Prinzipiell sind diese Ringsysteme trotz der Differenz in ihrer Gliederzahl gar nicht so verschieden, da allen die Gruppe $CH_3 - \underset{\|}{C} - CH_2 - CH_2 - CH =$ in regelmäßiger Wiederkehr gemeinsam ist, so daß sie bei der Totalspaltung nur Lävulinaldehyd bezw. Säure und keinen anderen Stoff liefern müssen.*)

In analoger Weise wie beim Isopren könnte man natürlich annehmen, daß der Zusammentritt des Butadien zum normalen Butadienkautschuk vor sich ginge

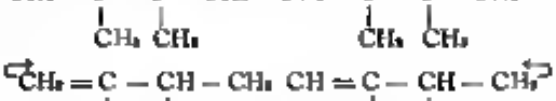


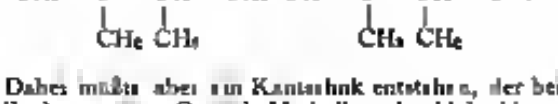
Indessen ist diese Interpretation höchst wahrscheinlich nicht zutreffend. Darüber gibt das Verhalten des Dimethylbutadienkautschuks Aufschluß. Wenn nämlich man für die Kondensation des Isoprens und des Butadiens gegebenes Reaktionsschema richtig wäre, so müßte sich das Dimethylbutadien in derselben Weise zusammenschließen



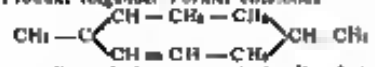


Daher müßte aber ein Kautschuk entstehen, der bei der Spaltung seines Ozonids Methylacetylaldehyd bezw. Säure lieferte, in Wirklichkeit erhält man aber sehr wenig von diesem Aldehyd, so daß man ihn nur als von einer Beimengung herrührend ansehen kann. Das Hauptprodukt ist vielmehr ein Diketon, das Azetonylazeton, und daraus ergibt sich, daß die Kondensation anders, nämlich in folgender Weise, verläuft



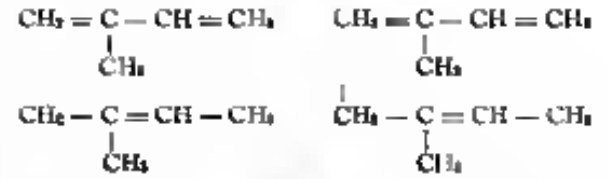


*) Nur einmal habe ich bei der Zersetzung des Ozonids aus ätherischem Isoprenkautschuk eine kleine Menge eines anderen Aldehyds aufgefunden, den ich nach dem Schmelzpunkt seines Phenylhydrazons ein Methylglyoxal ansprach. Damals glaubte ich diesen Befund dahin deuten zu müssen, daß bei der künstlichen Bereitung des Kautschuks aus Isopren auch die andere von der Theorie vorausgesehene Möglichkeit eintrete, indem durch Verschiebung der Doppelbindung ein Produkt folgender Formel entstünde

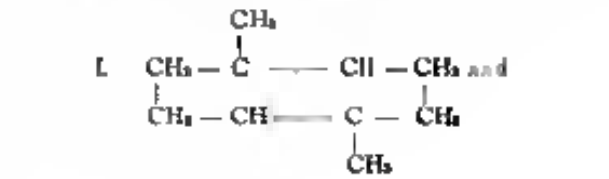


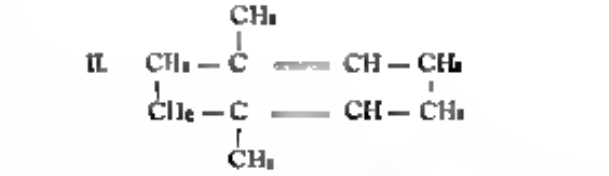
Ich bin jetzt von dieser Auffassung nach den Resultaten der genauen Untersuchung der Spaltungskurven zurückgekommen, glaube vielmehr, daß in dem damals untersuchten Präparat noch etwas unveränderter Isopren enthalten gewesen ist, was sich bei der erhöhten Natur des Kautschuks nur sehr schwierig völlig entfernen läßt. Isopren muß nämlich bei der Zuflegung mit Ozon neben Formaldehyd Methylglyoxal ergeben

Zuerst verschiebt sich die Doppelbindung ganz wie bei den 1. 4-Additionsprodukten nach der Mitte zu, wodurch an den Enden der Kohlenstoffkette in 1. 4-Stellung die Valenzen frei werden und sich nun mit einem oder mehreren Molekülen des gleichen Stoffes zusammenschließen können. Die Polymerisationsfähigkeit des Butadiens erscheint also als eine Funktion der konjugierten Doppelbindung im Sinne der Thielschen Theorie. Isopren polymerisiert sich demnach nicht wie vorhin gezeigt wurde, sondern in folgender Weise



Diese theoretische Betrachtung zeigt weiter, daß die Isoprenmoleküle symmetrisch zusammentreten müssen, weil von den beiden Möglichkeiten für die Kondensation des Isoprens zum Kautschuk nur die symmetrische (I) der Forderung gerecht wird, allein Lävulinaldehyd bezw. Säure bei der Oxydation zu liefern.





denn bei der zweiten Formel würde man Azetonylazeton und Succinaldehyd erhalten.

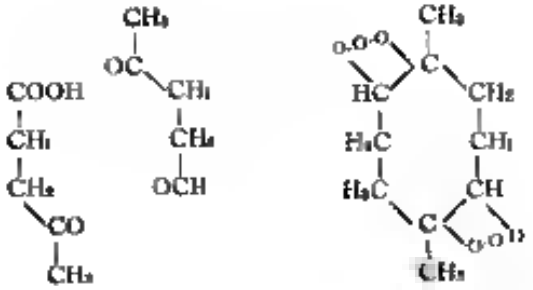
Ferner ergibt sich aber auch daraus, daß das Piperylen bei der Polymerisierung einen anderen Kautschuk als das Isopren erzeugen muß, welcher Umstand bei der ersten Erklärung nicht einzusehen wäre

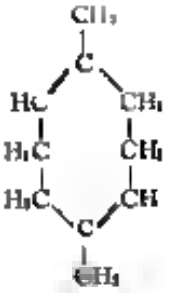
$CH_2-CH=CH-CH-CH_3$ $CH_2-CH=CH-CH=CH_2$
$CH_2-CH-CH=CH-CH_3$ $CH_2-CH-CH=CH-CH_3$

Hier liegen die Doppelbindungen an einem ganz anderen Platz als im Isoprenkautschuk. Man sieht, daß diese Spekulationen so kompliziert an und durch einer einfachen Anwendung in der Praxis fähig sind.

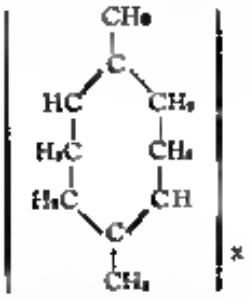
Nun bleibt noch die Entscheidung übrig, welches Ringsystem in den Kautschukarten, die den natürlichen entsprechen, enthalten ist. Die Natriumkautschuke lasse ich vorläufig beiseite, da über ihre Konstitution noch Dunkelheit herrscht.

Der Isoprenkautschuk geht wie der natürliche Kautschuk bei der Ozonisation in ein Diozonid der Formel $C_{10}H_{16}O_6$ über, wie zahlreiche Molekularbestimmungen ergeben haben. Denn muß der Grundkohlenwasserstoff die Formel $C_{10}H_{16}$ besitzen und nach der Zersetzung des Ozonids in Lävulinaldehyd bezw. Lävulinsäure ein 1. 5-Dimethylcyclooktadien sein, also einer zweifach ungesättigten Achtkohlenstoffring enthalten.



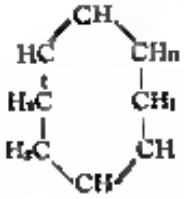


Durch Polymerisation dieses 1,5-Dimethylcyclooktadiens entsteht der Kautschuk, dessen Molekülgröße



zur Zeit noch unbekannt ist, die aber wahrscheinlich ständig schwankt.

Das niedere Homologe dem natürlichen Kautschuk muß dann ein Polymeres des 1,5-Cyclooktadiens sein, welches Interesse Willstätter beim Abbau des Alcoloids der Gingkowurzelrinde des Pseudopelletierin entdeckte. Dieses 1,5-Cyclooktadien von Willstätter



habe ich vor 4 Jahren mit Ozon untersucht und daraus ein festes weißes recht charakteristisches Diozonid darstellen können, dessen Spaltungsprodukte ebenfalls schon vor 4 Jahren genau festgelegt wurden.

Wenn nun meine Anschauung richtig ist, daß der Isoprenkautschuk — sowohl der natürliche wie der künstliche — durch die Einwirkung des Ozons zum Diozonid des 1,5-Dimethylcyclooktadiens abgebaut wird, so müßte der homologe Butadienkautschuk sich analog verhalten und durch das gleiche Reagenz zum Diozonid des 1,5-Cyclooktadien depolymerisiert werden, d. h. das auf diesem Wege gewonnene Diozonid muß identisch mit dem aus Pseudopelletierin dargestellten 1,5-Cyclooktadiendiozonid sein. Dieser Nachweis war somit sehr schwierig, hat sich aber schließlich doch durch die Materialunterstützung der Elberfelder Farbenfabriken, für die ich auch an dieser Stelle bestens danke, durchführen lassen. Die Körper zeigen an sich die größte Aehnlichkeit miteinander. Die beiden Spaltungskurven weisen zwar eine Abweichung beim niedrigen Punkt auf, welche aber innerhalb der Versuchsfehler der Methode liegt, da mir vorläufig noch kein völlig reiner Kautschuk zur Verfügung stand. Die Spaltungsprodukte sind Succinaldehyd und identisch. Damit wäre der Beweis erbracht, daß der Achtkohlenstoffring in den Kautschukarten enthalten ist.

Nun lassen sich auch die Beziehungen des Kautschuks zur Guttapercha erklären. Nach neueren Untersuchungen von Harries und Hagedorn sind die Diozonide und Dioxozonide nur binäre Verbindungen. Abweichende frühere Befunde von mir rührten davon her, daß man damals noch nicht die verunreinigende Wirkung von Kohozon und Reinozon kannte. Darum läßt sich erklären, daß die Guttapercha weiter nichts ist als ein anderes Polymeres desselben Grundkohlenwasserstoffes, nämlich des Dimethylcyclooktadiens von anderer Molekülgröße als der Kautschuk.

Es bleibt also nur noch das Problem ungelöst auf wissenschaftlichem Wege die Molekülargröße des Kautschuks und der Guttapercha zu bestimmen. Dasselbe wird aber vermutlich nur mit physikalisch-chemischen Methoden zu lösen sein, die indessen noch ihrer Ausarbeitung harren. Aber auch dieses vielleicht schwierigste Problem erscheint nicht mehr für die Wissenschaft von großer Bedeutung. Es könnten sich hierbei doch noch Differenzen zwischen natürlichem und künstlichem Kautschuk ergeben. Ich möchte ausdrücklich hervorheben, daß ich bis jetzt im Grunde genommen nur einen einzigen Identitäts-Nachweis geführt habe, nämlich den, daß natürlicher und künstlicher Kautschuk Polymerisationsprodukte desselben Grundkohlenwasserstoffes des Dimethylcyclooktadiens sind.

Hochansehnliche Festversammlung! Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, Ihnen zu zeigen, daß die Chemie des Kautschuks nicht mehr in demselben Dunkel wie vor 10 Jahren sich befindet, und daß sie auch seit meinem letzten Vortrage in Danzig nicht unwesentliche Fortschritte gemacht hat. Die wissenschaftlichen Erforschung des Gebietes hat die Vorwärtsbewegung der technischen Darstellung dieses außerordentlichen wichtigen Produktes vorbereiten helfen und während die Nation in banger Sorge in den letzten Jahren zusehen mußte, wie ein wichtiges Kolonialland nach dem andern von fremder Nationen umspannt wurde, bereitete sich in stiller, der großen Masse bisher gänzlich unverständlicher Arbeit der Chemiker der industriellen Werke ein Ereignis vor, welcher imstande ist, unser Vaterland zu entschädigen, weil wir einen der wichtigsten kolonialen Rohstoffe im eigenen Lande fabrizieren können werden.

A. Abhandlungen und dem Gebiete des Kautschuks und der Gutta.

1. C. Harries, Ueber den Verbleib des Kautschuks gegen salpetrige Säure. (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. *43*, 2291 [1901].)
2. Emil Fischer und C. Harries, Ueber Vulcanisation (des Kautschuks). (Ber. der deutsch. Chem. Ges. *35*, 2162 [1902].)
3. C. Harries, Zur Chemie der Peinkautschuke. (Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft *35*, 3157 [1902].)

Digitized by Google

4. C. Harries: Zur Chemie des Perukautschuks II. (Berichte der deutsch. Chemischen Gesellschaft. 35, 4429 [1902].)
5. C. Harries: Zur Kenntnis der Kautschukarten III. (Berichte der deutsch. Chemischen Gesellschaft 36, 1937 [1903].)
6. C. Harries: Ueber den Abbau des Parakautschuks vermittelst Ozon. (Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft. 37, 2708 [1904].)
7. C. Harries: Zur Kenntnis der Kautschukarten. Ueber Untersuchungen von Letzerkarten in Sizilien. (Berichte 37, 2708 [1904].)
8. C. Harries: Zur Kenntnis der Kautschukarten. Ueber den Weber'schen Dinitrosokautschuk. (Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft 38, 67 [1905].)
9. C. Harries: Zur Kenntnis der Kautschukarten. Ueber Abbau und Konstitution des Perukautschuks. (Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft 38, 1195 [1905].)
10. C. Harries: Zur Kenntnis der Kautschukarten. Ueber die Beziehungen zwischen den Kohlenwasserstoffen zum Kautschuk und Gutta-Percha. (Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft 38, 3985 [1905].)
11. C. Harries: „Ueber Kautschuk". Vortrag gehalten auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Danzig 24. Mai 1907. (Zeitschrift für angewandte Chemie XX, 1265 [1907].)
12. C. Harries: Zur Kenntnis der Einwirkung der Stickstoffsäureoxyde auf Kautschuk. (Zeitschrift für angewandte Chemie XX, 1969 [1907].)
13. Kurt Gottlob: Ueber Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kautschukarten. Mitgeteilt von C. Harries. (Zeitschrift für angewandte Chemie XX, 2613 [1907].)
14. Kurt Gottlob: Ueber Oxyderde aus nicht-kautschukhaltigen Kautschukarten, Mitgeteilt von C. Harries. Gummizeitung.
15. C. Harries: Ueber die Konstitution der Cyclopentadiene und Pentadiene. (Ber. d. d. chem. Gesellschaft 41, 671 [1908].)
16. C. Harries und H. Rumpel: Zur Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk als Tetrabromid. (Gummizeitung 23, N. 43 [1909].)
17. Otto Korneck: Kritische Untersuchungen über die analytischen Bestimmungsmethoden des Rohkautschuks. (Gummizeitung 25, N. 1, 2, 3 [1910].)
18. C. Harries: Ueber den gegenwärtigen Stand der Chemie des Kautschuks. Vortrag, gehalten am 12. März 1910 vor dem Oesterreichischen Ingenieur- und Architekten-Verein in Wien. (Gummizeitung 25, XXIV. Jahrgang.)
19. C. Harries: Ueber Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten. (Lieb. Annalen der Chemie 383, 157 [1911].)
20. C. Harries und Kurt Gottlob: Ueber die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte. (Bildung von Isopren.) (Lieb. Annalen der Chemie 383, 228 [1911].)
21. C. Harries: Ueber die Bestandteile des Ozons. (Verschiedene Ozonide des Kautschuks.) (Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft 45, 943, [1912].)

B. Abhandlungen, die mit den vorerwähnten Arbeiten in Beziehungen stehen.

1. C. Harries: Ueber die Anlagerung des α-Methylfurans zum Aldehyd der Lävulinsäure, Pentenonol. (Ber. der Deutsch. Chem. Gesellschaft 31, 37 [1898], 42, 439 [1909].)
2. C. Harries: Ueber den Succinaldehyd. (Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft 34, 1498 [1901], 35, 1183 [1902], 41, 255 [1908], 41, 909 [1908].)
3. C. Harries: Ueber Oxydationen mit Ozon. (Ber. der Deutsch. Chem. Gesellschaft 36, 1933 [1903].)
4. C. Harries: Ueber die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation. (Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft 37, 839 [1904].)
5. C. Harries: Ueber die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen. (I. Abhandlung. Lieb. Annalen d. Chemie 343, 312 [1906]. II. Abhandlung. Lieb. Annalen d. Chemie 374, 288 [1910]. III. Abhandlung. Im Erscheinen begriffen.)

Der synthetische Kautschuk vom Standpunkt der Technik.

Vortrag, gehalten in der Festsitzung der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Freiburg i. Breisgau

von Dr. Fritz Hofmann, Elberfeld.

Eure Königliche Hoheit!
Hochansehnliche Festversammlung!

„Kunst und Natur sei Eins nur". So wünschte es der ein seine Ideale bedachte Dichter. Die nüchterne Praxis freilich zeigt uns oft ganz andere Bilder; da sehen wir häufig genug die Beiden in grimmer Fehde, und wer zumal in den Annalen unserer Wissenschaft blättert, der findet dort schwere Kämpfe verzeichnet, welche die chemische Kunst mit der produktiven Natur ausgefochten hat, er findet aber auch die Kunde von schönen glanzvollen Siegen der Chemie über die Natur. Was diesen Kämpfen ihre eigene Note verleiht, das ist der Umstand, daß sie zeigen, wie der menschliche Geist sich mehr und mehr von der Willkür der natürlichen Produktion unabhängig zu machen bestrebt ist. Eine Aufwärtsbewegung dürfen wir in diesen Siegen erblicken, die uns gestatten, aus unedlerem Material für die Kulturmenschheit wichtigere Stoffe zu produzieren. Hatten diese Kämpfe sich zunächst auf dem Gebiete des Anorganischen bewegt, wie bei der Erzeugung der künstlichen Soda, so sind sie mit dem weiteren Ausbau der chemischen Wissenschaft und Technik ins Organische hinüber gedrungen und haben hier im Alizarin und Indigo ihre glänzendsten Triumphe gefeiert.

Mir liegt es heute ob, Ihnen Bericht zu erstatten über eine neue Kriegszug, die in jüngster Zeit auf einem Gebiete entstanden ist, das für die Mehrzahl unserer Fachgenossen vor kurzem noch eine terra incognita war, zum mindesten ein Brachland, auf dem nur wenige Spezialisten sich gemüht haben, zu roden und zu säen, und ein Gebiet, dessen Behandlung in den Lehrbüchern lebhaft an die früher so verbreiteten weißen

Flecken auf der Landkarte von Afrika erneuerte. Es geht um etwas Neues, um die technische Synthese einer Kolonie und weil neben der zünftigen Wissenschaft die chemische Großindustrie pfadfindend und bahnbrechend diese Arbeiten gefördert hat und weil ihr die ersten praktischen Erfolge beschieden waren, so bat Ihr Vorstand beim heutigen Festtage neben den gefeierten Gelehrten auch dem Techniker das Wort verstattet. Ich bin mir dieser hohen Auszeichnung wohl bewusst und bitte Sie, meinen verbindlichsten Dank dafür entgegenzunehmen.

Wie die reine Wissenschaft an der Eroberung dieses neuen großen Gebietes ihre Kräfte mißt, zu welchen Spekulationen ihr diese überaus schwierigen Arbeiten Anlaß gegeben, das haben Ihnen die interessanten Ausführungen des Herrn Vorredners dargetan. Mir gestatten Sie wohl, einigen von den Bedingungen den Kontrahenten für die Weltwirtschaft aufzuzeigen, die Stellung der Großindustrie gegenüber diesen neuen Kulturaufgabe zu präzisieren und endlich etwas von den Sorgen und Hoffnungen zu erzählen, die die Bearbeitung dieses Problems erweckt. Vorher aber möchte ich — um auch diese rein theoretischen Ideen, welche diesen Tagen ferner stehen, die Bildung eines eigenen Urteils zu ermöglichen — Sie bitten, mir einen Blick in Kräfte kennen zu lernen, die sich hier im Kampfe messen werden.

Vor uns dehnen sich in nördlichen Weiten die Urwälder des Amazonasstromes, den südlichen Amazonas, die tropischen Afrikas, die ölreichen Gestade der Südsee. Wir sind in der Heimat des Wildkautschukes, den die Natur als weißen Milchsaft zahlreicher Bäume und Strauchgewächse und groteskgeformten Lianenarzeugt. Verfolgen wir den Werdegang eines besonders hochgeschätzten Gemisches des Para-Kautschuks im Bilde. Die ritzen braunschwarzen Mischlinge — Seringueiros genannt — mit eigenartig geformtem Handbeil den Stamm des hochgewachsenen Hevea brasiliensis. Den mühlich entreten dann schmutzigen Latex fangen sie sorgfältig in kleinen Weißblechkübeln auf, nehmen die Milch dann in größeren Kalabassen und tragen sie in die nahe Hütte. Auf dem lichten Platz vor dieser Hütte lodert ein mächtig qualmendes Feuer, genährt mit den im Urwald wachsenden, einen besonders wertvollen Rauch erzeugenden Urucurinüssen oder dem Mamanmdebaholm. Dann beginnt das Entfahrenste der Tätigkeit des Mannes, jenen mühevollen Prozeß der Koagulation des Latex, indem er ein rudernähnliches Holz in den Latex taucht und die daran haftende dünne Milchschicht unter beständigem Drehen des Holzes im Rauche des Feuers gerinnen läßt und trocknet. Das so behandelte Holzschwert ist alsdann mit einem ganz dünnen Kautschukhäutchen überkleidet. Nachdem auch wird dieser Prozeß viele Stunden wiederholt. Schnitt sich auf Schicht, aus einer halben Kokosnuß gießt er wohl auch Latex über den kautschukbedeckten Eintauchstelle und sammelt das Abfließende in einer mächtigen Schüssel, bis endlich am dritten Blatt der Reiters ein kegelförmiges Gebilde sich abgeschieden hat. Mit einem Schnitte entfernt der Seringueiro die Masse von dem Holze und trocknet sie nochmals lange Zeit im Schatten der Hütte, das nächste Handelsmaterial ist fertig zum Versand.

So verfährt man in Brasilien! Jedoch andere Länder — andere Aufbereitungsweisen. So pflegen unsere schwarzen Laudeleute in Afrika sich den Latex kurzerhand auf den Leib zu schmieren, um dann tanzend der heißen Sonne und der Säure ihrer reichlichen Schweißes überlassen das weitere Geschäft der Koagulation zu überlassen. Dieser Kautschuk riecht im Gegensatz zu dem brasilianischen bekanntlich nicht nach Rauch.

Ein Sprung wechselt und wir tun nun einen Blick in die Zaubergärten Indiens, in die Plantagen des südasiatischen Archipels. Was die Engländer und Holländer einst so glänzend mit dem Chinarindenbaum gelungen, d. h. seine Umpflanzung von den Abhängen des südamerikanischen Kordilleren nach ihrem riesigen asiatischen Kolonialbesitz, nach Ceylon, Java überhaupt dem malayischen Archipel und seine forsttechnische Kultur daselbst, das haben wir jetzt bei dem volkswirtschaftlich außerordentlich viel wichtigeren Kautschuk wiederholt und haben hier in diesem für die deutsche kreierende Gewächse günstigen Landstriche gerade Sensationswerte geleistet. Ganz engbemessene Distrikte sind von ihnen in unendlicher Jahrhunderte Arbeit unter Kultur genommen worden und Millionenwerte sind in dieser rationell geleiteten Kautschuk-Plantagenindustrie. Noch ist die Mehrzahl dieser Anlagen zu jung, um bereits Handelsware produzieren zu können. Aber in wenigen Jahren wird dann Bild sich völlig geändert haben und was ein dem zustreben Plantagen zu erwerben ist, welche Qualitätsware und welche Produktionsmassen das zeigen ihnen diese Materialproben und noch mehr die jährlichen Bilanzen der wenigen älteren Gesellschaften, welche bereits in der vollen Ausnutzung ihrer Anlagen stehen.

Dr. Fritz Heimann

Lassen wir eine so diesem ganz flüchtigen Bilde genügen und vergegenwärtigen wir uns nunmehr, daß solchen gewaltigen Machtfaktoren gegenüber ein kleines Fähnlein chemikundiger Männer in die Schranken getreten ist, um es wagen will, gegen diesen Phalanx anzugehen. Als ich Arbeit dieser technischen Pionieren erhielt, war wenig Grund vorhanden zu der Annahme, daß der Beginnen zum guten Ende geführt werden könnte. Im Gegenteil hatten sich gerade die Forscher, welche um den Aufbau einer wirklichen Kautschukchemie bis dato bemüht waren, überaus pessimistisch geäußert. Es fand sich zwar in der Literatur die Angabe, daß Isopren durch Polymerisation in Kautschuk überzuführen sei, aber Klingen, der auf diesem Gebiete viel gearbeitet, forderte ausgesprochen, endlich von diesem Wahne

zu lassen und diesen Männern aus der amerikanischen Literatur zu streichen und Tilden, die auch schon in den achtziger Jahren an das Problem der technischen Kautschuksynthese bemüht hatte, brach tief resigniert seine vieljährigen Arbeiten ab, weil er sich von ihnen einen praktischen Erfolg nicht versprechen konnte. Wandern wir nicht noch einmal rückwärts auf unsern Straßen, welche anfänglich mit Mißmutigen geradezu gepflastert war, so können wir das Vorgehen dieser erstaunten Gelehrten voll begreifen. Der Einzelne war dieser großen Aufgabe gegenüber so gut wie machtlos, seine Mittel waren so schwach, manchmal die Großindustrie müßte hier mitreinen durch Jahre zu gestatten, im Notfall auch einmal für lediglich negative Versuche eine siebenstellige Zahl auf die Debetseite ihres Hauptbuches zu schreiben. Aber Geld allein genügte dazu noch nicht. Es mußten die geistigen Kräfte, die in demselben Großindustrien in großer Zahl — bis zu 300 akademisch gebildeten Chemikern in einer Farbenfabrik — sich finden, mobil gemacht werden. Wer die Geschichte der technischen Kautschuksynthese einmal schreiben will, der wird dabei das hohe Lied der Erschlaffmentteilung singen müssen. Es haben — um nur die Wenigen zu nennen, über deren Arbeiten ich heute kurz berichten kann, Männer, wie Matling, Constilin, Marmbrug, Dalbadek, Gottlob, Kohler, Jonas und Taschenkar ihr bestes Können in den Dienst dieser Aufgabe gestellt und müssen als die Träger dieser Fortschritte gelten. Vor allem aber gebührt der Dank unserem Vorsitzenden, Herrn Geheimrat Duisberg, dem Generaldirektor der Elberfelder Farbenfabriken. Hätte er uns nicht all die Jahre hindurch den Nacken gestreift, hätte er nicht selbst an einen endlichen Erfolg geglaubt, wir hätten schon längst die Segel streichen müssen.

Elberfeld ist zwar vorangegangen, aber entsprechend bei diesen Arbeiten nicht tonge. Dem gebührt. Ich nenne von anderen vor allem die Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen, die Firma Schering, Berlin, zahlreiche englische, französische und russische Konzerne und Einzelforscher der verschiedensten Nationen. Die Kürze der Zeit gestattet nur nicht, diese Aufzählung erschöpfender zu gestalten und Allen gerecht zu werden.

Wenn ich nun Einzelnes von unseren Arbeiten erzähle, so bitte ich Sie freundlichst, sich an jene berühmte Rede von Helmholtz zu erinnern, wo er schildert, wie ganz anders und meist wie viel weniger imponierend der Werdegang einer Erfindung im Laboratorium sich abspielt, als er nachher in der endgültigen Publikation des Forschers erscheint. So wird Ihnen vielleicht auch das, was wir ehemals getan, einfach und folgerichtig scheinen, während es doch in Wahrheit mit das Ergebnis von vielen Irrtümern und Mißerfolgen ist.

Durch die Lektüre eines Vortrages des Londoner Professors Dunstan (jetzt vor etwa 6 Jahren) wurde ich zufällig auf das Kautschukproblem aufmerksam. Von Amtswegen hatte ich als pharmazeutischer Chemiker in einer Farbenfabrik nichts mit diesen Dingen zu tun. Die Größe der Aufgabe reizte mich jedoch und da ich beim Nachlesen in der Literatur fand, daß Kautschuk aus Isopren bestehen sollte, so versuchte ich das nachzuprüfen. Dazu mußte ich Isopren haben, natürlich nicht wie das bisher bei fast allen Versuchen benutzte gewonnen durch trockene Destillation des Kautschuks, sondern durch Synthese.

Auf synthetischem Wege war schon vor nahezu einem Vierteljahrhundert Isopren dargestellt worden. Aber Kondakow, dem das zuerst gelungen, verfügte nur über 15 g Material, Ipatjew hatte 5 g erhalten und Fabri gar nur 2 g. Damit war nichts rechtes anzufangen, denn das überaus flüchtige Liquidum läßt sich schon in einem Dunst auf, wenn man es nur einige Male aus einem Gefäß in das andere übergießt. Wer damit intensiv experimentieren will, braucht Material in ganz anderen Mengen. So mußte also von Anfang an darauf hingearbeitet werden, einen Prozeß zu finden, der die Darstellung des Isoprens im großen Maßstabe gestattete und zwar eines Isoprens von höchster Reinheit, um eindeutige Reaktionsbilder zu erhalten. Eine so einfache Forderung und doch so schwer zu erfüllen! An die fünfzig Wege habe ich nacheinander verfolgt, die gangbar schienen, um zum Isopren zu gelangen, bei der praktischen Durchführung haben sich die meisten jedoch als Irrwege erwiesen. Auf einer Straße allein gelang es uns endlich nach zweijähriger Tätigkeit in leidlich rationeller Weise die schwere Apparatur der Großtechnik zum Ziele zu transportieren. Aber auch dieser Weg hat uns schlimme Sorgen gemacht und mehr als einmal hatte es den Anschein, als wolle auch er im Nebel enden. Mit den wachsenden Schwierigkeiten war jedoch auch das Interesse an der Aufgabe gewachsen und war es anfangs mehr wissenschaftlicher Sport, so wurde es nunmehr Ehrensache, weiter zu kommen und dabei etwas für die Technik Wertvolles zu erreichen. Als Ausgangsmaterial hatten wir die Steinkohle gewählt, die auch als bester Mutterrohstoff bei dem organischen Chemiker unsere besonderen Liebe erlernt; sie hat uns auch diesmal nicht enttäuscht. Sie finden hier die Zwischenprodukte von der Kohle bis zum Kautschuk und auf dieser Tafel zeigt sich Ihnen die Reaktionsfolge meines Prozesses. Nach ihm gewannen Carl Constilin und ich im März 1909 das erste größere Quantum, einige Liter reinen synthetischen Isoprens. Wir verfügten damit über das gewünschte Verfahren, an dessen technischer Ausführbarkeit nicht mehr zu zweifeln war. Es ruhte auf streng wissenschaftlichem Fundamente, und wir waren uns von Anfang an darüber klar, daß nur eine solche Basis für unsere Arbeiten in Frage kam.

Coutelle hat dann die Methode — unterstützt von Ludwig Tank — vortrefflich ausgebaut und viel Material auf diesem Wege dargestellt. Aber der Weg war weit und beschwerlich, und wenn er uns auch vortreffliche Dienste geleistet, so übertreiben Treue gegen seine Prozesse pflegt der Techniker nicht zu leiden, wenn er etwas einfacheres und zumal billigeres finden kann, so verläßt er ohne Skrupel seinen alten Laden. Ich erhielt von Springmann Kingspaltungen, wie sie er hier skizziert finden, den Rat und sah mich nicht enttäuscht. Tank und Hermann Schmidt haben sich dem Studium dieser Prozesse besonders eifrig gewidmet. In sehr origineller Weise hat Georg Merling eine Lösung des Isopren Problems gefunden, bei seinen Arbeiten unterstützt von Hugo Köhler. Dem chemischen Herzen macht es zumal Freude, zu sehen, wie elegant Merling die schwierige Aufgabe gelöst hat, die asymmetrisch angeordneten Methylgruppe im Isoprenmolekül zu lancieren. Freilich — so einfach wie Herr Hermann hat er sich die Arbeit nicht gemacht, dafür geht aber sein Prozeß auch, wenn wir nach unserm Versuchen von dem Heinemannschen Azetylenäthylenchlormethyl Verbindungen nicht mehr können. Ich beschränke mich auf diese kurze Erwähnung und muß mit Rücksicht auf die Zeit auch zahlreiche andere Arbeiten übergehen, die hierher gehören, so auch Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Schmidt unternommen habe, um neue Kohlenwasserstoffe mit dreifachen Bindungen Kautschuke aufzubauen.

Das Isopren hatten wir also, aber damit entfielen unsere Sorgen nicht, nein sie haben jetzt erst recht an, denn nun gilt es, aus diesem hochzähflüssigen Liquidum den zähe, elastischen, unviscose und gegen alle Einflüsse so überaus widerstandsfähige Kolloid zu formen. Nichts

einfacher als dieses! Im Bellettele stand je ee leeee „Isopren geht bei der Behandlung mit Salzsäure in Kautschuk über". Das wurde natürlich sofort versucht, aber fataler Weise erhielten wir nur öligen Chlorids und keine Spur von Gummi. Dann blieb uns der Liebt, von dem Wellech bewiesen hat, daß es Isopren in eine kautschukähnliche Substanz verwandelt. Zu solchen Insolationsversuchen gehört leider viel Geduld, wenn man auf sie wartet, so können wir einem leicht etwas auf die Nerven fallen. Nach 1½ Jahren Stehens im Lichte hatte der Inhalt unserer Versuchsflasche etwa die Konsistenz einer dünnen Zuckerlösung angenommen, eine technisch brauchbare Methode ist das also noch nicht. Wir beendeten eine nach mehrmonatlichem Experimentieren vis-à-vis de rien! Und eine wurden in der Verlegenheit alle möglichen und unmöglichen physikalischen und chemischen Agentien auf das armen Isopren losgelassen, aber zu unserm Leidwesen wollen wir nicht danken werden. Endlich fand ich in der Wärme die Kraft, die dieses Kunststück fertigbrachte. Es war leicht genug, Isopren zu erhitzen, aber der dabei erzielte Effekt war neue; denn andere Autoren hatten bei dieser Operation öligen oder höchstens harzartige Substanzen erhalten.

Daß die polymerisierende Kraft der Wärme durch manche chemische Zusätze gefördert werden kann, erkannten wir alsbald. Indem aber auch, daß es weit mehr Substanzen gibt, die diesen zusammenhängenden Kräften entgegenarbeiten. Im August 1909 erhielt ich den ersten durch Wärme polymerisierten Kautschuk im pharmaceutisch-wissenschaftlichen Laboratorium der Elberfelder Farbenfabriken, dessen Leitung mir anvertraut ist. Bereits anfangs September des gleichen Jahres überbrachte ich das erste Material dem Direktor der Continental Caoutchouc- und Gutta-Percha Compagnie in Hanover, Herrn Dr. Gottlob. Dieser viel erfahrene Fachmann bestätigte als erster, daß in unserm Produkte wirklich Kautschuk vorliege. Im Oktober prüfte Herr Lee unser synthetisches Material mit seiner Ozon-Methode auf Herz und Nieren und weil bei dieser Oxydation von ihm Lävulinaldehyd, Lävulinsäure und Peroxyd erhalten wurden, so konnte er durch diese und andere Untersuchungsmethoden unser Isoprenwärmepolymerisat auch streng wissenschaftlich als vertreibbaren Kautschuk identifizieren.

Sogleich nach erfolgreicher Synthese hatte sich mir der Gedanke aufgedrängt, wenn dem Isopren, dem β-Methylbutadien recht, das müsse seinen Geschwistern und Verwandten, den anderen Butadienen billig sein, d. h. auch sie müssten durch Wärmeeinfluß in homologen und analogen Kautschuk überführbar sein. Das erwies sich als richtig und als fruchtbar für die Folgezeit. Zuerst wurde das Gas Erythren, wissenschaftlich als 1,3-Butadien zu bezeichnen, unter Druck erwärmt und lieferte uns im September 1909 den bis dahin noch nicht bekannten Nor-Kautschuk, als Nebenprodukt einen interessanten Sechser-Ring, bei dem ich einen Moment verweilen möchte. Wenn unsere Spekulation richtig war, so mußte durch Zusammentritt zweier Erythren-Moleküle nach dieser Schema der Mutterbetaine der Terpene, ein Nor-Terpen, entstanden sein. Bei der Wichtigkeit, die diesem neuen Glied einer interessanten Reihe in Anspruch nehmen darf, war es unsere Pflicht, die hypothetische Formel exakt zu beweisen. Das gelang auch leichtes, indem der Kohlenwasserstoff erst ozonisiert und der bei der Umkochung des Ozonids entstandenen Trialdehyd nach Tricarbonsäure weiteroxydiert wurde. Der Voraussetzung gemäß entsprechend resultierte Betantricarbonsäure. Ich habe diese Arbeit gemeinsam mit Ludwig Tank ausgeführt. Kautschuk und als Nebenprodukt Terpenen erhielten auch das Isomere des Isoprens, das α-Methylbutadien, das α-γ- und α-δ-Dimethylbutadien, das β-Äthylbutadien, um nur einige dieser Substanzen zu nennen.

Gleichzeitig erstreckte sich unser Interesse auf das β-γ-Dimethylbutadien. Von diesem Kohlenwasserstoff hatte Kondakow schon vor längerer Zeit als weissen Autopolymerisat beschrieben, der Wärmeentschek, den wir in Elberfeld daraus erhielten, war völlig von dem Kondakowschen Produkte verschieden, wie diese Präparate ihnen am besten zeigen. Das Kondakowsche Autopolymerisat führe ich ihnen hier in verschiedener Aufmachung vor, demonstriere auch einige Stadien unserer Entstehung. So herrlich es ausmutet, so muß ich ihm doch leider Böses nachsagen: es ist bis jetzt der „Bleeder" in der Kautschukreihe. Kurze Zeit der Luft ausgesetzt, geht es in eine sehr zähe, klebrige Masse über.

Für alle diese Kohlenwasserstoffe mußten neue, technisch gangbare Gewinnungsmethoden ausgefunden werden. Die Wege, welche wir dabei gegangen, finden sie zum Teil niedergelegt auf den beigegebenen Tafeln skizziert, die Butadiene und ihre Zwischenstufen hier nachgestellt. Neben den schon genannten Herren haben Delbrück, Meisenberg und Bögemann hier viel fleißige Arbeit geleistet. Endlich mußten die Polymerisationsvorgänge auf's eingehendste studiert werden, wobei Knut Gottlob uns mit vortrefflichen Ideen förderte. Interessantere Arbeit ist kaum zu denken, aber auch heute noch ein an Rätseln reicheres hier werden künftige Generationen auch manche Nüsse zu knacken haben.

Gerade während wir diesen Studien oblagen, wurde die kautschukverarbeitende Industrie durch einen ganz gewaltigen Preissteigerung erschüttert. Wären die Kautschukpreise auf der Höhe geblieben, die sie 1909 und 1910 erklommen hatten, so hätten wir in absehbarer Zeit beginnen können, die uns so oft prophezeiten Millionenerträge einzuheimsen. Denn nun war reinste Phantasie, wenn sich der Generaldirektor eines großen Gummiwerkes damals in der Presse dahin vernehmen ließ, der Preis unserer synthetischen Ware betrage pro Kilo 10000 Mark. Wir bedauern heute noch, daß der Herr für diesen zum angemessenen Nutzen lassenden Preis uns nicht recht erst abgekauft hat, wir hätten ihm gern beliebige Mengen geliefert. Aber leider — für uns Synthetiker natürlich leider — haben sich die Verhältnisse auf dem Kautschukmarkt seit jenen goldenen Jahren ganz gewaltig verändert, wie ihnen die folgende Preiskurve illustriert. Auf ein Drittel des damaligen Preisstandes ist der Gummi in der kurzen Zeit zurückgegangen und ernstzunehmende Fachleute rechnen damit, daß diese Abwärtsbewegung noch weiter schreiten wird und daß, wenn erst die riesigen asiatischen Plantagen ihre großen Produktionen auf den Markt bringen, mit Preisen gerechnet werden muß, die bestenfalls nur noch halb so hoch sind wie die jetzigen. Man glaubt in malayischen Archipel- für Mark 2.— oder weniger pro Kilo Kautschuk produzieren zu können. Ein Bischen wird man je wohl auch noch daran verdienen wollen und ob aller Optimismus, der sich gerade im Hinblick auf die Plantagen dem nüchternen Beschauer darstellt, berechtigt ist, bleiben hier unerörtert. Jedenfalls hat die Synthetiker sich so einzurichten, daß Preise und Qualität seiner Ware der Wettbewerb mit dem natürlichen Produkt aufnehmen können. Diese Forderung tritt besonders kategorisch an ihn heran, wenn er seine Pläne nach günstig ausgegangenen Vorversuchen zur Größe übertragen will. Daß zur Erreichung dieses Zieles allerdings fleißig gearbeitet wird, ist keine Gewißheit, ohne daß nur schneckenhafte Fortschritte gemacht werden — wenigstens in Elberfeld hat unser Herr Vorsitzender interessierten Fragern schon wiederholt erzählt. Gut Ding will eben Weile haben. Aus den tausend und abertau-

und Versuchen krystallisieren und ganz langsam und allmählich die Reaktionsprodukte heraus. Ihre Fixierung aber erst befähigt uns, rationell zu arbeiten. Man gönne uns die 30 Jahre, welche die Plantagen zur Verfügung hatten und ich glaube, daß diese das synthetische Material, ebenso dem natürlichen Pflanzengummi eine ebenbürtige Rolle auf dem Weltmarkt spielen wird. Als Erfinder von Profession, d. h. als geborener Optimist hoffe ich sogar, daß die dann zu erwartende Goldregen nicht nur den Erfindern — der Aktionärin zugute kommen wird. Jedenfalls läßt sich heute soviel sagen, daß es sich nicht mehr um eine nebelhafte Problem handelt, sondern daß sicherlich einfache Forderungen vor einer Aegide liegen, die bei der Lösung dieser Aufgabe erfüllt werden müssen. Der Vergangenheit gehören die Zeiten an, wo ein großer Gelehrter es noch ablehnte, überhaupt über diesen Gegenstand, den er für phantastische Zeug hielt, zu sprechen und wo eine andere erste Autorität sofort gar unmöglich erklärte, einem Kautschukprodukt die hohe Elastizität des natürlichen Kolloids zu verleihen. Das Springen dieses synthetischen Kautschuks hat mehr Beweiskraft gegen solche graue Theorie als langen Disputieren. Das Rätsel so überaus kompliziert Erscheinende hat sich auf eine ganz einfache Formel zurückführen lassen und es ist nicht allzu optimistisch, anzunehmen, daß der von uns beschrittene Weg der gleiche ist, den auch die Natur in der Pflanze geht. Wohl hat sich noch niemals im pflanzlichen Organismus das Isopren als solches nachweisen lassen, wenn man aber bedenkt, daß es Agenzien gibt, die das Isopren momentan in andere stabile Stufen umzuformen vermögen und wenn man weiter erwägt, mit welcher Virtuosität das Zellsubstratum aus Gasen und anderen leicht flüchtigen Stoffen operiert, so wird man nicht mehr als unmöglich bezeichnet werden können, daß auch der natürliche Kautschuk durch Wärmepolymerisation aus dem monomolekularen Kohlenwasserstoffe sich bildet. Willstätter hat neuerdings seinen hochmolekularen Chlorophyllalkohol, das Phytol, in seiner Genesis auf das Isopren zurückgeführt. Wir nahen dem Isopren und seine Homologen, die Terpenen stehen ist schon längst erkannt und daß er gelegt, ein Isopren durch einen einen Einfluß einen ihm unbekannten Hebtiveweigstens an Harze erinnernde Substanz fest momentan zu erhalten — zeigt dieses Präparat. So erscheint mir die Annahme, daß die Kautschukbildung Pflanzen pflegt Isopren erzeugt wird und daß dieses Isopren dann unter dem polymerisierenden Einfluß der Transpiration, eventuell in Gegenwart von noch unbekannter Katalysatoren der Inhalt der Pflanzenzelle zu Kautschuk übergeht, zum mindesten ebenso gerechtfertigt, wie andere Hypothesen. Und auch für Terpene und Harze wollen mir die Bestrebungen als Bausteine möglich erscheinen. Es hat etwas ungemein Bestechendes, sich zu denken, daß die Pflanze nur einfach konstituierte Bestandteile zu bilden braucht, um aus ihnen — ganz nach Bedarf und Belieben — Terpene, Harze, Kautschuk oder Chlorophyll zusammen zu bauen.

Ist dies dieses Kolloid nun wirklich der auf einer Synthese verwandten Mühe wert und kann die Fabrikation der künstlichen Materials einmal eine weltwirtschaftliche Bedeutung erlangen? Zur Erläuterung einige statistische Angaben! Die deutschen Aktiengesellschaften Lloyd und Hapag mit ihren riesigen Flotten erhalten mit einem Betriebskapital von 1/2 Milliarde Mark, die Millionenstadt Berlin hat einen Jahresetat von 1/2 Milliarde Mark. Kautschukwerte aber werden pro Jahr für 3 Milliarden Mark umgesetzt, zu ihrer Fabrikation wird für 1 Milliarden Rohgummi verbraucht. Das Kautschukproblem ist also, was den Geldwert angeht, weitaus das größte, das Stahn die chemisch-technische Welt beschäftigt hat. Jedes Prozent vom Weltkonsum, das die Synthese sich erobert, repräsentiert ent Zeit einen Wert von 10 Millionen. Daher steigt der Bedarf noch jährlich um 5—10%.

Wie hat sich nun die Fachwelt den Bestrebungen der synthetischen Chemie gegenüber verhalten? Als es klar war, daß man an der Durchführung der Synthese nicht mehr zweifeln könne, da hat sie — wie ein Autor sich prägnant ausdrückte — den neuen Situation zwar viel Interesse ohne wenig Sympathie entgegengebracht. Es entstand das Schlagwort vom „Schreckgespenst der künstlichen Kautschuk". Wer die Geschichte des Kautschuks kennt, wird diese Mischung aus Skepsis und Mißbehagen bei den Fachleuten verstehen, denn was hatten sie nicht alles erlebt! Welche Dunkelmänner haben da früher ihr Wissen gutrieben von jenem interessanten Ehepaar zu, welches mit dem Torfkopf im Reisekoffer von Stadt zu Stadt fuhr und das Portemonnaie derer suchte, welche nicht alle werden, die es dann geleitet, in allen Tageszeitungen gerühmten Erfindung des Kautschuk kurzerhand aus Asche machte — wahrscheinlich weil ihm selbst die Asche fehlte. Dazu gesellte sich das Mißtrauen gegen die Chemie, die ihre Abstammung von der schwarzen Kunst nicht verleugnet, um die Sitten noch ungemütlicher zu machen. Wenn die nun wirklich — wie in so vielen Zeitungen zu lesen war — den Kautschuk plötzlich für 50 Pfg. oder 1 — Mk. auf den Markt warf und alle die Milliardenwerte, die in Wildkautschuk und Plantagen investiert waren, vernichtete? Welche Katastrophe bereiteten sich da vor! Es ist sicher von der Hand zu weisen, daß es einmal gelingen kann, das Kunstprodukt zu solch märchenhaften Preisen zu fabrizieren. Butadien mit einer zweifach konjugierten Doppelbindung ist weit einfacher zusammengesetzt, wie beispielsweise Naphtalin, das je der konjugierten Doppelbindungen gar fünf besitzt und das heute doch in Riesenmengen für 7 Pfg. pro Kilo gehandelt wird. Aber dieser Wunderprozeß muß erst noch gefunden werden und auch dann werden die synthetischen Gummibäume wohl schwerlich direkt in den Himmel wachsen. Die Chemie will nicht nur fabrizieren, sie will auch verdienen. Es werden hier solchen Zukunftsplänen gar sie leicht die riesigen Schwierigkeiten vergessen oder wenigstens doch stark unterschätzt, die sie der Gegenwart noch zu überwinden sind. Die tauchen überhaupt nur auf, wenn man einmal erstaunt dorangeht, fabrikatorisch das Kolloid in solchen Mengen herzustellen, daß der Weltmarkt den neuen Konkurrenten zu spüren. Die brutale Gewalt der Zahlen notwendigt den Schwärmer ein schnellstens 250000 Kilo müssen pro Tag hergestellt werden, um die derzeitige Weltproduktion zu schaffen. In wenigen Jahren dürfte die Zahl noch ganz erheblich höher sein. Nehmen wir an, aus dem dafür erforderlichen Ausgangsmaterial ließen sich 25 pCt. Gummi gewinnen, so würden solchen Fabrik täglich 1 Million Kilo von dieser Muttersubstanz brauchen und 1/4 Million Kilo Nebenprodukte würden sich aufspeichern. Dieses Nebenprodukt! Sie werden ein neues schwierigen Problem in der Fülle der schwierigen alten Aufgaben hinzufügen. Arbeitet der Prozeß aber nicht so rationell, so sind diese Zahlen noch um das Mehrfachen zu vergrößern. Die Anzahl von Handelsprodukten, die der Chemiker in solchen Riesenmengen täglich aus dem Markte ziehen kann, ohne den Preis und damit seine Kalkulation, über den Haufen zu werfen, ist aber wohl so klein, gerade eine dieses Materialien den Gemüt zu machen. Doch die chemische Synthese hat ihren Kopf in sich und versteift sich meist auf Ausgangskörper, deren Preis wie der Kurs der Börsenpapiere auf und nieder schwankt. Ein Börsenpapier

Google

z. B. das Terpentinöl — als Ausgangsprodukt, als Börsenpapier, das Kautschuk — als Endglied in dieser Kette! Welche ungeahnte Perspektiven eröffnen sich da für das Fabrikanten! Und hat die Synthese endlich ein ihr brauchbar erscheinendes Produkt gefunden wie beispielsweise den Alkohol, so stört die leidige Politik ihre Kreise und zwingt wohl gar, im Auslande Ersatz für das unerträglich vertenerte Ausgangsprodukt zu suchen. Von diesen Sorgen aber die glückliche Wissenschaft nichts. — Dieses möchte ich nun denen ins Stammbuch schreiben, die zu sich auch der Millionenstadt langen. Wenn wir etwas, so haben die Götter vor den Erfolg in diesen Sachen den Schweiß gesetzt. Unser Parole muß bleiben: „Weiter schwitzen!"

Wie ich mir die Weiterentwicklung der ernsten Arbeit am technischen Ausbau der Synthese denke? So geräuschlos wie möglich, ohne Tantiemenhäufige und ohne alarmierende Zeitungsnotizen. Die hier ausgesprochenen Probleme zeigen wohl, daß wir bis zu einem gewissen Punkte vorgeschritten sind, aber zu Kaufmannsideen haben wir wahrhaftig keinen Anlaß. Wenn jetzt mir dasteren einer um den andern Tag in die Presse mit der völligen Unterwindung allen noch entgegenstehenden Schwierigkeiten bald in Schweden, bald in Rußland, Holland oder sonstwo jonglieren wird, so tut man gut, sich zu erinnern, daß das Papier sehr geduldig ist und daß solche Nachrichten noch nicht einmal das Wort der Drukkerschwärze benötigen, die zu ihrer Verbreitung mißbraucht wird. Es ist noch außerordentlich viel Arbeit zu tun und kein ehrlicher Fachmann kann sagen, bis wann mit synthetischem Kautschuk Geld verdient werden kann. Vielleicht erleben wir alle das nicht mehr. Doch auch dann können wir uns mit einem Worte trösten, das Prof. A. Binz jüngst in einer Rektoratsrede gebrauchte, als er die Wissen der Teerfarbenindustrie besprach: „Nicht Schönheit kann auch in neuerer Arbeitsjahren bestehen werden, als am Anfang einer neuen Entwicklung zu stehen und es dahin einzusetzen zu dürfen, daß sie in der Geschichte der Menschheit voll Ehren genannt wird."

Sollte es einmal der deutschen Chemie, die hier mit an ersten Gliedern marschiert, gelingen, ihr Heimatland von dem Tribut zu befreien, den es Jahrzehnte lang an fremde von der Natur mehr begünstigte Nationen gezahlt hat, so hat sie ein stattliches Stück Arbeit fertig gebracht und darf stolz darauf sein, aber freilich erst dann, wenn auch der skeptischste Fachmann bei vergleichenden Betrachten des synthetischen und Pflanzenkautschuks den Wahrheitsgehalt gemäß sagen muß: „Kunst und Natur ist eines nur!"

Referate.

Ulrich Hüttner zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. (Gummiztg. 26, S. 948—949 [1912].)

Die Kaltkautschukbestimmung, wie sie von Budde angegeben wurde, enthält in der Art der Ermittelung der Bromgehalten des Tetrabromides eine Fehlerquelle. Wie von verschiedenen Seiten gezeigt wurde, können Bromverluste bei dieser Bestimmungsform auftreten. Ebenso führten die später vorgeschlagenen Verfahren der Zersetzung des Tetrabromides keine befriedigenden Ergebnisse. Zu guten Resultaten gelangte der Verfasser, indem er das Kautschuktetrabromid in einem besonderen Apparate mit Schwefelsäure-Chromsäure-Gemisch behandelte und das dabei gasförmig entweichende Brom in einer alkalischen Natriumsulfitlösung auffing. Dann wird die Sulfitlösung angesäuert und solange erwärmt, bis keine schwefelige Säure mehr entwickelt wird. Darauf fügt man der Lösung Silbernitrat zu und titriert mit Rhodanammoniumlösung. Das vom Verfasser genau nach den Angaben Buddes hergestellte Tetrabromid besaß nahezu den theoretischen Bromgehalt. Besonders wesentlich ist es, daß man die Zeit für die Einwirkung der Bromierungsflüssigkeit auf den gequollenen Kautschuk nicht weiter als auf sechs Stunden ausdehnt. Bei ununterbrochener Einwirkung der Bromierungsflüssigkeit dürfte der Bromgehalt des Tetrabromides 77,88%, während er nach der Berechnung 70,11% sein sollte. Ebenso zeigte ein Kautschuktetrabromid höheren als theoretischen Bromgehalt, welches nach dem Verfahren von G. Hübener (Chem.-Ztg. 1909, S. 114 und 151) unter Benutzung der Angaben von Hinrichsen und Kindscher (Chem.-Ztg. 1911, Nr. 37) hergestellt war. Der Verfasser führte diese Versuche mit einem gereinigten Parakautschuk aus, der den sehr geringen Stickstoffgehalt von 0,02% besaß.

G. Hübener: Die Bromidbestimmung des Kautschuks nach Hübener. (Gummiztg. 26, S. 1281—1214 [1912].)

Im Anschlusse an die Arbeiten von Cazaeri (La Caoutchouc et la Cottaperchu 1911, S. 5289), W. Esch (Chemiker-Ztg. 1911, S. 911) und Hinrichsen und Kindscher (Chemiker-Ztg. 1912, Nr. 15 und 26) die auf mit der Bromidmethode des Verfassers (Chemiker-Ztg. 1909), beschäftigen teilt G. Hübener folgendes mit. Die zu hohen Resultate bei einfachen Mischungen aus Kautschuk und Schwefel, wie sie in den oben erwähnten Arbeiten zu finden sind, können nur daher rühren, daß die Bromide Brom infolge ungenügenden Entfernung des letzteren eingeschlossen enthielten. Nun vorgenommene Bestimmungen an einer Kautschukprobe, die sowohl nach dem Verfahren des Verfassers, als auch nach dem von Budde angegebenen ausgeführt wurden, stimmten gut überein. Aufmerksam macht G. Hübener darauf, daß die käufliche Soda häufig chlorhaltig ist und daß auf diesen Wege beim Schmelzen des Tetrabromides mit Soda der Halogengehalt desselben, und damit der Kautschukgehalt erhöht werden kann. Großes Gewicht ist auch auf genügende Zerkleinerung des Kautschukmaterials zu legen und ebenso dürfen nicht große Mengen desselben der Bromierung unterworfen werden. Ferner ist zu beachten, daß das käufliche Brom in nicht unerheblichen Mengen auf Zusatz von Chlorbarium einen Niederschlag von Barymsulfat fällen läßt. Bei öfterer Wiederholung der Bromierung dürfte man so für den freien Schwefel einen Wert bekommen, der über den Gehalt an Gesamtschwefel der Probe hinaus geht. Nach neueren Versuchen des Verfassers ist nicht anzunehmen, daß der Vulkanisationsschwefel in merklichen Mengen durch Brom fortoxydiert wird. Zum Schlusse geht der Verfasser näher auf die von Hinrichsen und Kindscher aus und G. Gottlob (Jahrbuch der Kautschukindustrie 1912, S. 99) gemachten Einwände gegen sein Verfahren ein.

P. Alexander: Ueber die Bromidbestimmung des Kautschuks nach Hübener. (Chemiker-Ztg. 36, S. 551—615 [1912].)

Bezugnehmend auf die Veröffentlichung von Hinrichsen und Kindscher (Chem.-Ztg. 1912, S. 217, 236) berichtet der Verfasser über Bestimmungen, die er genau nach dem von G. Hübener angegebenen Verfahren an Kautschukmischungen vornahm. Aus einem analysierten Kohlkautschuk, Schwefel und einer Mineralstoffgemenge, das Kalziumkarbonat, Barymsulfat, Zinkoxyd und Bleioxyd enthielt, wurden Mischungen hergestellt, die zu Platten verarbeitet wurden. Der Gehalt der Kautschukmischungen an Reinkautschuk betrug I. 41,13%, II. 36,52%, III. 23,01%. Das nach Hübener erhaltene Tetrabromid wurde durch Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat zersetzt und der Bromgehalt titrimetrisch bestimmt. Die gefundenen Kautschukwerte waren I. 41,19%, II. 36,87%, III. 23,39%. Die so erhaltenen Resultate sind bedeutend günstiger als die von Hinrichsen und Kindscher angegebenen. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte J. Grün (Chem.-Ztg. 1912, S. 219). Zum Schlusse unterbreitet sich der Verfasser über einen Streitfrage, die zwischen dem Kgl. Materialprüfungsamt in Großlichterfelde und der Firma Max Fränkel und Runge in Spandau bezüglich der Analyse eines Kautschukmaterials besteht. Anschließend an diese Veröffentlichung nehmen das Kgl. Materialprüfungsamt, sowie Hinrichsen und Kindscher zu den Ausführungen P. Alexanders Stellung.

P. Alexander: Zur Frage der Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk. (Kolloidzeitschr. 10, S. 212—215 [1912].)

Aus den von Hinrichsen und Kindscher (Kolloidzeitschr. 1912, Heft 3) veröffentlichten Versuchen zur Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk kann nur der Schluß gezogen werden, daß es nicht gelungen ist, den gebundenen Schwefel aus dem für die Versuche verwendeten Kautschukmaterial zu entfernen. Es liegt daneben kein Beweismaterial dafür vor, daß der dem Kautschuk zugesetzte Schwefel unbedingt als gebundener Schwefel angesehen werden muß und weder mechanisch beigemengter noch adsorbierter Schwefel sein kann. Die Versuchsergebnisse von F. W. Hinrichsen und Kindscher lassen sich ungezwungen durch die Annahme erklären, daß ein von ihnen untersuchtes Kautschukprobe weniger chemisch gebundenen Schwefel enthielt, als aus dem Schwefelgehalt des Acetonextraktes geschlossen wurde. Das Nachweis, daß eine Umkehrung der chemischen Reaktion zwischen Schwefel und Kautschuk nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch durchführbar ist, kann nur erbracht werden, wenn aus von dem an gebundenen Schwefel reichsten Fertigmuster ausgeht.

Google

H. Bunzac: Der Kautschuk und die Elastizitätstheorie. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha 9, S. 6211—6216 u. folgende [1912].)

Ch. Beadle und H. Stevens: Versuche mit Kautschuk. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha 9, S. 1216—6216 [1912] u. folgende.)

E. H. Rayner: Versuche bei hohen Spannungen und die Energieverluste in Isoliermaterialien. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha 9, S. 2219—2226 [1912] und folgende.)

O. Hubert: Über die Zusammensetzung der Samen von Funtumia elastica, dem Kautschukbaum der Elfenbeinküste. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha 9, S. 6233—6235 [1912].)

Palay-Kautschuk. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha 9, S. 6235—6236 [1912].)

Dieser Kautschuk stammt von Cryptostegia grandiflora. Nach Versuchen enthält der Latex 2% Kautschuk. Analysen des Kautschuks, die im Imperial-Institute in London vorgenommen wurden, ergaben: Proben aus Madras: Wasser 2,6 %, Kautschuk 64,8 %, Harze 5,9 %, unlöslicher Rückstand 2 %; Proben aus Ceylon: Wasser 8,8 %, Kautschuk 79,6 %, Harze 8,3 %, unlöslicher Rückstand 1,1 %; Proben von Bombay: Wasser 3,6 %, Kautschuk 64,3 %, Harze 10,1 %, Eiweißstoffe 7,9 % und Unlösliches 1,1 %.

Die Kautschukregenerate der Gummiindustriewerke Ohm, Hamburg. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha 9, S. 6240—6244 [1912].)

Willi: Künstlicher Kautschuk. (Gummimarkt 6, S. 165 bis 167 [1912].)

Die Bedeutung des künstlichen Kautschuks für die Industrie.

W. Esch: Über den Einfluß mineralischer Ingredienzien auf die Eigenschaften von Kautschuk und über den Einfluß wiederholten Kalandrierens auf Fabrikate. (Gummimarkt 6, S. 171.)

Die Ansichten des Verfassers über die Versuche von C. Beadle und H. Stevens (Journ. of the Soc. Chem. Ind. 30, S. 1021 [1911]).

C. Beadle und H. Stevens: Mitteilung über den Einfluß des Kalandrierens auf Fabrikate. (Journ. of Soc. Chem. Ind. 30, S. 1125 [1911].)

Die Durchschnittspreise für Plantagengummi. (Gummiztg. 26, S. 1280 [1912].)

Hochwald: Kautschukharz und seine Verwendung. (Gummiztg. 26, S. 1302—1304 [1912].)

Gummiblender. Gummiztg. 26, S. 1323 [1912].)

H. Jurczitz: Kautschuk in Abessinien. (Gummiztg. 26, S. 978 [1912].)

Über Zubereitung und Qualität abessinischen Kautschuks.

Plantagenkautschuk als Standardmarke? (Gummiztg. 26, S. 901 [1912].)

F. Gladstone: Gummiprüfung im Fabrikationslaboratorium. (Chem.-Ztg. 36, S. 117 und folgende [1912].)

Z. Chabal und C. Riviere: Vergleich der an verschiedenen plastischen Materialien auftretenden Hysteresiserscheinungen bei Zugversuchen. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha 9, S. 6173—6171 [1912].)

Die Verfasser untersuchen nach dieser Richtung hin neben anderen plastischen Materialien auch Kautschuk ohne Untersuchung.

Das Verlegen und die Erhaltung elektrischer Kabel. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha 9, S. 6145—6152 [1912].)

Moderne Gummifellrocknung. (Gummiztg. 26, S. 1177 bis 1179 [1912].)

Beschreibung einer neuen Trockenanlage für Kautschukfelle.

Die Teerfarbstoffe in der Tapeten- und Buntdruckfabrikation, ihre Herstellung und Eigenschaften. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 765.)

Es werden ausführlich die wichtigsten heute in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation verwendeten Lacke (Teerfarblacke) sachlich beschrieben. Auch wird auf die Verarbeitung, das neuere und neueste Teerfarbstoffe und deren wichtigsten Eigenschaften, soweit sie für die in Frage kommenden Industrien in Betracht kommen, genauer eingegangen. Diese Anilinfarbstoffe werden ferner oft früher hier verwendeten, sog. echten Mineralfarbstoffen oder mit den als besonders echt angesehenen natürlichen organischen Farblacken verglichen. Das ganze Material wird in folgende Hauptabschnitte verlegt: I. Gelbe Teerfarblacke, II. Orange-Teerfarblacke, III. Rote Teerfarblacke, IV. Violette und blaue Teerfarblacke, V. Grüne Teerfarblacke, VI. Schwarze Teerfarblacke. Der Hauptgrund, weshalb sich die Farblacke bei allen möglichen Eigenschaften bisher nicht besser in die Tapetenfabrikation einzubürgern vermochten, ist nach Ansicht des Verfassers in dem ziemlich hohen Preise dieser Materialien zu suchen. F. Z.

Hudig: Künstliche venetianische Terpentine. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1096.)

Verfasser schüttelt das zu untersuchende Material mit der fünf- bis sechsfachen Gewichtsmenge 95%ig. Spiritus, wodurch Naturprodukte sich völlig lösen, während künstliche Terpentine eine mehrfache Schichtung zeigen, erhält die Ausschüttelung im Ruhe überlassen wird. Letztere sind gänzlich unglaublich gegen offenes Feuer, während die erstgenannten leicht entzündlich sind. Außer der Patentliteratur wird die Zusammensetzung einiger Kunstprodukte angeführt, deren Daten hier folgen:

1. Dünnflüssig.

100	Gewichtsteile	Kolophonium heller,
60	„	raffiniertes dünnflüssiges Harzöl,
½—1½	„	Zitronellaöl.

2. Dickflüssig.

150	Gewichtsteile	Kolophonium heller,
75	„	Harzöl sog. Stockhl.
1—2	„	Kümmelöl.

3. Dünnflüssig.

100	Gewichtsteile	Kolophonium heller,
50	„	raffiniertes Harzöl dünn,
15	„	Terpentinöl.

4. Dünnflüssig.

100	Gewichtsteile	Kolophonium heller,
40	„	raffiniertes Harzöl dick,
10	„	Terpentinöl.

5. Mit Elemi dünnflüssig.

100	Gewichtsteile	Kolophonium heller,
55	„	raffiniertes Harzöl dünnflüssig,
10	„	Elemi.

6. Mit Elemi dickflüssig.

100	Gewichtsteile	Kolophonium heller,
55	„	raffiniertes Harzöl dick,
15	„	Elemi.

An Stelle von Elemi kann für kunstlose Sorten auch dicker Terpentin oder auch gereinigtes Gaipel verwendet werden. F. Z.

H. Dieterich-Hallenberg: Die wichtigsten Harze und ihre Verarbeitung zu Lacken und Pflastern. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 1154.)

Eine längere technologische Übersicht über die Eigenschaften dieser Harze, sowie ein kurzes Eingehen auf deren Zusammenhang mit der Lackindustrie und Pflasterherstellung. F. Z.

Andés: Asphalt-Kitte. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1103.)

Verfasser geht auf die Eigenschaften und Herstellungsarten dieser Substanzkitte genauer ein, die in der Regel außer ihrer eine große Festigkeit über eine besondere Elastizität verfügen müssen. (Asphaltkitt für Straßenpflaster). Neben dem Hauptmaterial, dem Asphalt, kommen von andern in Betracht: Öle, Fette, mehlartige Substanzen, auch in geringeren Mengen Kautschuk, ferner Harze in Form von Kolophonium, Wachs, Pech und Terpentin oder auch Mineralsubstanzen in feinster Form als Ocker, Kreide, Ziegelmehl, feinzerriebene Kalk u. a. Letzteres haben den Zweck, bei Einwirkung höherer Temperaturen, die Klebrigkeit und Klebrigkeit zu gleichen und ein Erweichen zu verhindern. Auch Zusätze von Stoffen (Faserstoffen) werden gemacht. Es wird alsdann die genaue Zusammensetzung bestimmter Kittmassen angeführt, die in folgende Hauptgruppen eingeteilt sind: 1. Feste Isoliermasse für elektrische Zwecke; 2. Weiche Isoliermasse für denselben Zweck; 3. Feste Isoliermasse; 4. Flüssige Isoliermasse für feuchte Mauern; 5. Feste Isoliermasse (für passen Mauer nach Holzverkleidungen etc.); 6. Für Eisenbestreichungen; 7. Klebemittel für Dachpappen; 8. Linoleumkitt; 9. Mineralsubstanzen als: Eisenglimmer, Eisenglanz etc.; 10. Asphalt-Faserkitt; 11. Kitt für Fellen-, Messer-, Gabel-etc.-Hefte; 12. Kitt für Planschen und Muffen an eisernen Röhren; 13. Kitt für Steinarbeiten; 14. Für Eisenblechdächer; 15. Plastischer Asphaltkitt für elektrische Isolierungen; 16. Schnelltrocknender Kitt aus Asphalt. F. Z.

Andés: Stempel-Farben für Kautschuk-Stempel. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1271.)

Die in der Literatur bis jetzt vorhandenen Angaben über die Zusammensetzung von Stempelfarben sind nach verschiedenen Richtungen hin mangelhaft. Verf. hat durch praktische Versuche einige Rezepte zur Herstellung von Stempelfarben sowohl für Papier als auch für Gewebe gefunden, bei es in seinem Artikel in kurzer einer Tabelle niedergelegt. F. Z.

K. Kubes: Über die fabrikmäßige Herstellung des Formaldehydharzes. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 936.)

Verf. benutzt als Gefäße zur Herstellung dieser Kunstharze solche aus imprägniertem Steingut oder (bei Dampfbetrieb) Hartbleibottiche, die mit direktem oder auch indirektem Dampf zu heizen sind. Die gewöhnlichen Metallgefäße sind wegen der geringen Widerstandsfähigkeit unbrauchbar. Für gute Ventilation durch zweckmäßige Abzug der die Augen und Atmungsorgane stark belästigenden Dämpfe muß Sorge getragen werden. Die fertigen Kunstharze müssen mit viel heißem Wasser ausgewaschen. Folgende Materialien werden in einem mit Hahn versehenen Steingutgefäß unter zeitweiligem Umrühren zunächst zum Kochen erhitzt: Wasser 75 Teile, Phenol 20 Teile, Formalin 16 Teile, Salzsäure 10 Teile. Das Feuer wird entfernt, sobald die Masse zu kochen beginnt. Die Reaktion, die mit ziemlicher Heftigkeit verläuft, ist in etwa 10 Minuten beendet. Die wässerige Flüssigkeit (die sogen. „Unterlauge") wird zu neuem Ansatzen verwendet, sie besteht aus Wasser in dem 20% des verwendeten Formaldehyds und etwa 10% der Salzsäure enthalten sind. Ein neuer Ansatz hat folgende Zusammensetzung: Unterlauge ca. 75 Teile, Phenol 20 Teile, Formalin 12 Teile, Salzsäure 3 Teile. Die hierbei resultierende Unterlauge wird zu 75 Teilen mit Wasser ergänzt und ihr außerdem zugefügt: Phenol 20 Teile, Formalin 15 Teile, Salzsäure 3 Teile. Der von der Unterlauge möglichst befreite Harzkuchen wird mit kochendem, alkalischem Wasser mehrfach ausgewaschen (zuletzt mit reinem Wasser). Beim allmählichen Erhitzen der Masse auf 100—150° C. verflüssigt sich das unverändert gebliebene, nicht in Reaktion getretene Phenol. Nach dem Abkühlen wird mit ca. 0,1% Hellebrogin parfümiert und die Masse in flache Blechform gegossen. Die Menge Kunstharz entspricht der verwen-

dieser Menge Phenol. Es werden dann noch verschiedene Patente, sowie die allgemein bekannten Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten des Kunstharzes andeutungsweise besprochen. F. Z.

Zur Linoleumfabrikation geeignete Farben. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1493.)

Oxkerarten, die schon bei 70—90° nachhärten, können nur vermahlen werden, wenn sie vorher einen Glühprozeß durchgemacht haben. Lithopone wird dem Zinkweiß aus Billigkeits- und sonstigen technischen Gründen meist vorgezogen. Bute Tone werden fast ausschließlich durch Eisenoxydrot ersetzt. Selbstständige grüne Farben dürfen außer Ultramarin grün keine in Betracht, da sie durch Mischen von Grundfarben erhalten werden. Für Schwarz spielen besseres Rußsorten die Hauptrolle, weniger Erdschwarz, Elfenbeinschwarz etc. Von Farblacken zum Bedrucken mit lichtigen Mustern werden u. a. die Fällungen folgender Farbstoffe erwähnt: Naphtholgelb, Hansagelb, Graphtolechtgelb, Helioechtgelb, Ponceau 3 B, Lithorot 4 G, Hansarot G, Lackrot C extra, Naphtholgrün und viele andere mehr. Man verlangt von diesen Farblacken aber möglichst große Oel- und Lichtechtheit. F. Z.

Georg Zass: Die Industrie des Teerfarblacks. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1449).

Verf. bezieht sich auf einen unter gleichem Titel veröffentlichten Aufsatz (Farben-Ztg. 1911, XVI, S. 14) und beabsichtigt, der von Vervollständigung seiner früheren Arbeit zu geben, da inzwischen ältere Farbstoffe inzwischen in der Farblackfabrikation eine allgemeinere Aufnahme gefunden und andererseits neuere sich inzwischen das Feld erobert hätten. F. Z.

Bücher-Besprechungen

Kolloidchemie. Ein Lehrbuch von Prof. Dr. **Richard Zsigmondy.** Mit 37 Figuren im Text. (Chemische Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Ferdinand Fischer.) Leipzig — Verlag von Otto Spamer. Preis gebeftet Mk. 14.—, gebunden Mk. 17.—.

Der Verfasser dieses Werkes, der selbst auf dem Gebiet der Kolloidchemie experimentell stets gearbeitet hat und jetzt als Professor und Direktor des Instituts für anorganische Chemie an der Universität Göttingen tätig ist, hat das Hauptgewicht auf die Behandlung der kolloiden Systeme gelegt; er trägt aber Bedenken, aus Einzeltatsachen Regeln und Gesetzmäßigkeiten abzuleiten (sei es für gewisse Gruppen, sei es für die Gesamtheit der Kolloide), wo gerade hier die Gefahr vorliegt, durch Verallgemeinerungen den Tatsachen Gewalt anzutun. Immerhin fand sich vielfach Gelegenheit, mit Tatsachen oder Forschungen von allgemeinerer Bedeutung bei jenen Kolloiden hinzuweisen, an welchen diese Tatsachen entdeckt bezw. die betreffenden Untersuchungen angestellt wurden. Im speziellen Teil des Buches sind zunächst die anorganischen Kolloide ausführlich besprochen. Die kolloiden Metalle (Gold, Platin, Silber, die kolloiden Nichtmetalle (Schwefel, Selen), die kolloiden Oxide, Kieselsäure, Eisen-, Aluminium-, Chromoxyd, die Gele aus Zirkon, Thorium, Wolfram, Molybdän), die kolloiden Sulfide und Salze. Der organische Teil umfaßt kolloide organische Salze (Seifen, Farbstoffe) und Eiweißkörper; bei letzteren wird das allgemeine Verhalten eingehend besprochen und dann in speziellen Beispielen auf die Gelatine, das Hämoglobin und das Casein eingegangen.

Vorangeschickt ist den speziellen Mitteilungen ein allgemeiner Teil, umfassend die Einleitung, Systematik, Eigenschaften der Kolloide, Theorie; auch hier wurde weniger Vollständigkeit angestrebt, als vielmehr näheres Eingehen auf wichtige Fragen von allgemeiner Bedeutung. Bei den Eigenschaften der Kolloide sind besonders die elektrischen ausführlicher berücksichtigt, deren eingehendere Besprechung zum Verständnis der Theorie der Peptisation sowie der Reaktionen und Eigenschaften der durch Peptisation erhaltenen Kolloide unerläßlich war. Für die Kunststoffe ist die Kolloidchemie von größter Bedeutung und die Leser unserer Zeitschrift werden sicher auf der Zsigmondy'schen Arbeit Anregung erhalten. a.

Die Verwendung von Fettstoffen und daraus hergestellten Produkten in der Textil-Industrie von Dr. **Franz Erban,** Privatdozent an der K. K. Technischen Hochschule in Wien. — Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. Preis Mk. 18.—, geb. Mk. 19.—.

Fettstoffe werden in der Textilindustrie in folgenden Fällen angewendet: 1. bei der Lagerung und ersten Reinigung der Rohstoffe (bei tierischen Fasern das Waschen der Wolle, bei pflanzlichen Aufarbeitung des Ramie usw.); 2. behufs Erleichterung der mechanischen Verarbeitung, hauptsächlich in der Spinnerei (Fettlinien von Wolle und Baumwolle usw.); 3. um Garne und Gespinste vor nutzlosen Verarbeitung geeignet zu machen (Schlichten, Walzenmachen, Appretieren); 4. um die textilen Fabrikate zu mildern, zu ausrüsten oder für weitere chemische Veredelungsmanipulationen vorzubereiten (Auswaschen und Bleichen der Garne und Gewebe); 5. um den Textilstoffen durch nachfolgende oder gleichzeitige mechanische Behandlungen dauernde Eigenschaften erteilen zu können (Rauhen, Walken, Appretieren); 6. als Hilfsmittel bei der Verarbeitung von maschinellen Verarbeitungsprozessen, sowohl bei den rohen Faserstoffen als bei den daraus hergestellten Zwischenprodukten und Erzeugnissen; 7. für die ungemäßige Reinigung der aus Textilstoffen hergestellten Wäsche und Kleidungsstücke, d. aus Entfernung zufälliger Verunreinigungen (Fleckputzmittel). Berücksichtigt werden nur jene Gewerbezweige, welche wirklich Großindustrien sind. Bei den Fettpräparaten für chemische Veredlung dürften unsere Leser besonders die Appreturen interessieren: weichmachende Appreturen, Glanzappreturen, Füllappreturen, Softening-Wasserdichte, unentflammbare, federdichte und hufbildende Appreturen. Besonders eingehend sind die Türkischrotöle und Ersatzöle, sowie die neueren durch Sulfurieren dargestellten Oelpräparate für Beiz- und Appreturzwecke behandelt.

Das mit außerordentlichem Fleiß zusammengestellte Werk ist ebenso für die Fettpräparatfabrikanten bestimmt, deren Fabrikate in der Textilindustrie ihren Absatz finden, denn durch die genaue Kenntnis der Verwendungsweise ist es leichter, die Fabrikation aus Zweckmäßigkeit im Abnehmer zu führen; andererseits soll das Buch den Textilfachleuten aller Branchen mechanischer und chemischer durch Aufklärung über die Herstellungsweise und Eigenschaften die Auswahl des für ihre Zwecke am besten geeigneten Produktes erleichtern. Bei Problemen, deren günstigste Lösung fast immer Erfahrungssache ist, scheint es zweckmäßig, die Ergebnisse der Praxis in den Vordergrund zu stellen. Der Verfasser war daher bemüht, die von namhaften Fachleuten in den verschiedenen Zeitschriften und Werken textilitechnologischen, farbenchemischen oder koloristischen Inhalts niedergelegten Arbeiten zu sammeln und deren Resultate in übersichtlicher Form zu bringen. Die mitgeteilten Analysen haben nur relativen Wert, sie sollen hauptsächlich als Beispiele für die Zusammensetzung gebräuchlicher Produkte dienen. Literaturnachweise sind vielfach beigefügt. Die fleißige Arbeit des über reiche praktische Erfahrungen verfügenden Autors dürfte mit großem Interesse aufgenommen werden. -n.

Der Gummischuhe früher Handbuch der Gummiwaren-Industrie. Ein praktisches Hilfsbuch für Fabrikanten, Chemiker, Betriebsleiter und Kaufleute in Gummiwarenfabriken. — Unter Mitwirkung zahlreicher Mitarbeiter herausgegeben von Dr. **Werner Esch,** Sachverständigen für Kautschuk. — Band 1 (1910) und Bd. II (1912). — Hamburg, Verlag Dr. Esch, Preis pro Band Mk. 5.—.

An Stelle des früheren Handbuches von Adolf Heil und Dr. W. Esch liegt nunmehr eine neue Bearbeitung unter dem Titel „Das Gummiwarenfach" vor. Der erste Band des neuen Werkes, enthaltend die Kapitel „Rohgummisorten, die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kautschuks, die Lagerräume für Rohgummi, mechanischer Reinigungsprozeß der Rohgummis, die weitere Verarbeitung des getrockneten Kautschuks, die Misch- und Wiegehäuser, das Mischmaschinenwerk, das Kalanderwerk, die Vulkanisation des Kautschuks, Anlagen für heiße Vulkanisation, Vulkanisierkessel, Vulkanisierpressen, Vulkanisationsanlagen, die Vulkanisation im Schwefelbade, Vulkanisation von Gewebestoffen, das Vulkanisieren für die Kaltvulkanisation, und die Mischungen", was schon Ende 1910 erschienen. Nunmehr liegt auch der zweite Band vor. Auch dieser Band ist wiederum reich und anschaulich illustriert und enthält wiederum in großer Zahl Mischungsrezepte. Der zweite Band enthält die Kapitel „Fabrikation von Sohlenleder, die Formartikel und die Herstellung von Hohlkörpern sowie Ballons und Figuren, die Fabrikation von Maschinenschläuchen und Feuerschläuchen, die Herstellung von Platten zu technischen Artikeln, Preßvulkanisationsfabrikate, Gummidichtungen, Gummiwalzen, Luftreifen, Pneumatiks, Pedal- und Bereifungsgummis, Wagenreifen, Einzelteilen aus der Automobil-Pneumatik-Fabrikation, die Behandlung von Automobilpneumatiks in der Praxis, die Herstellung chirurgischer Weichgummiartikel, das Emaillieren von Weichgummiwaren, Bänder und Ringe, Gummistempel, gummierte Stoffe, die Fabrikation von Ledertuchimitationen, die Herstellung von Patentgummiplatten, Gummischuhfabrikation, die Fabrikation isolierter Drähte und Kabel, Asbest-Kautschukkompositionen, Radiergummi, die Fabrikation von Paragummiplatten und elastischen Fäden, die Massenherstellung aus der Gummiwaren, die Hartgummifabrikation, die Hartgummiabfallverwertung, die Herstellung von Hartgummiplatten, die Fabrikation der Hartgummistäbe und Röhren, isolierten Hartgummi, das Regenerieren von Gummiabfällen und zum Schluß das spezielle Gewicht von Gummiwaren". Die Darstellung ist so leichtverständlich, daß das kleine Handbuch auch sehr gut von solchen Leuten verstanden werden dürfte, welche noch keinerlei Vorkenntnisse aus dem Gummifache besitzen.

Zur Frage der Qualitätsverfeinerung oder Entfeinerung unseres Exports von Dr. jur. et phil. **R. Prelinger.** Pr. Mk. 1.—, in Leinen geb. Mk. 1.20. — Verlag von Paland & Mittler in Berlin, W. 66.

Der Verfasser untersucht die Entwicklung unseres Exports der letzten 2 bis 3 Jahrzehnte unter dem Gesichtspunkt der Thesis von der qualitativen Verfeinerung unseres Angebots. Der Begriff der höhern qualitativen Artikeltritt in den Vordergrund, es bilden sich mehr und mehr eine internationale Arbeitsteilung dahin aus, daß die alten Industriestaaten die hochwertigen Qualitätsartikel, die anderen Staaten (sog. Agrar- und wenig industrialisierte Staaten) Rohstoffe und mindere qualifizierte Artikel liefern. Autor der die Statistik und besonders auch die Handelskammer-Literatur in ausgiebiger Weise herangezogen hat, kommt zu folgendem Resultat: Die technische Verfeinerung war die Hauptursache der wirtschaftlichen Entfeinerung unseres Exports in den letzten Jahrzehnten. Daher

ist aber auch für eine fernere Zukunft eine Zunahme der Arbeitsintensität überhaupt nur im Sinne einer wissenschaftlichen und höchstleistungsfähigen Betätigung denkbar.

Die interessanten Ausführungen des Verfassers sollten von weiten Kreisen gelesen werden. -a.

Patent-Bericht.

Reinigungsmittel, Linoleum, Wasserrauh. (Patentklasse 8.)

Französisches Patent Nr. 438738. Jacques Marie Joseph Gourdon. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Zerkleinerte Abfälle von tannierten oder gegerbtem Leder werden mit Kautschuk gemischt, zu einer Paste verarbeitet, diese in Blätter gewünschter Stärke übergeführt und unter hydraulischem Druck vulkanisiert. K.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

D. R.-Patent Nr. 245837 vom 4. VIII 1910. Max von Dunin in Mons. Verwendung von unterbrochenen Filtrierungen, insbesondere von Kollodium und eingedickten Celluloselösungen. Für die Filtrierung der bei der Kunstseidenfabrikation verwendeten Kollodium- und Celluloselösungen ist es erforderlich, daß ein hoher Druck benutzt wird und daß die Filtration ununterbrochen vor sich geht, wobei noch die weitere Bedingung zu stellen ist, daß die beim Filtervorgang eintretende Luft nicht in der Lösung selbst verbleibt. Diesen Forderungen entsprechen die dadurch Einrichtungen nicht. Die vorliegende Erfindung besteht darin, daß jedes der entweder zu zwei oder aber in der Mehrzahl gerade zu verwendenden Elemente aus zwei Hähnen und einer dazwischen angeordneten mit einem Lüftungsventil versehenen, den zweckmäßig trichterförmig gestalteten Filterkörper aufnehmenden, aufrechten Kammer besteht, wobei der von der Flüssigkeit zuerst zu durchströmende Hahn mit einer durch einen Hahn bzw. ein Ventil abschließbaren Umleitung, die einen wesentlich kleineren Durchflußquerschnitt hat als das Einlaufrohr versehen ist, derart, daß man bei geschlossenen

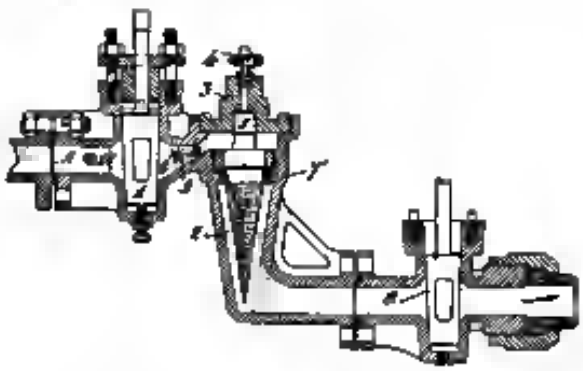


Fig. 1

Haupthähnen den zwischen diesen liegenden Elemententeil vollständig mit der zu filtrierenden Lösung füllen und dabei die von dem vorgenommenen Flüssigkeitswechsel eingetretene Luft aus diesem Elemententeil allmählich entfernen kann bzw. der betreffende Element durch Öffnen des Haupthähnes wieder in Tätigkeit gesetzt wird. Figur 1 der Zeichnung stellt einen Längsschnitt durch eine Filteranordnung in einer beispielsweisen Ausführung dar, während Figur 2 eine Aufsicht auf einen Teil der Vorrichtung zeigt. Figur 3 veranschaulicht eine Ausführungsform der gesamten Vorrichtung. Die zu filtrierende Flüssigkeit dringt, nachdem sie zuerst den einen Hahn 1 durchflossen hat, in den durch die Filter d e zwei Teile geteilte Kammer 7 ein und gelangt von dort aus weiter durch einen zweiten Hahn 6. Ein Umleitungsrohr 11 (Fig. 2) welches einen wesentlich geringeren Durchflußquerschnitt haben muß als das Hauptrohr verbindet hierbei eine vor dem Hahnküken 1 vorgesehene Oeffnung 18 mit einer hinter dem Hahnkuken 1 befindlichen Oeffnung 9 wobei in das Rohr 11 ein Hahn 12 eingeschaltet ist. Die vorher erwähnte Kammer 7 kann durch einen Hahn 4 mit der Außenluft in Verbindung gebracht werden. Bei der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform des Erfindungsgegenstandes ist das Filter durch ein gelochtes Blech bzw. ein Metallsieb gebildet, welches auf der Innenseite mit einem Filtertuch aus geeignetem Filterstoff ausgekleidet ist, wobei der Rand des trichterförmigen Filters zwischen einem Ringansatz 7' der Kammer 7 und einem Schraubring d festgeklemmt ist. Um aus den Schraubring d zugänglich zu machen, ist die Kammer 7 nach oben mittels eines Schraubdeckels 3 abgeschlossen. Bei der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform ist an diesem Deckel 3 gleichzeitig der die Verbindung der Kammer 7 mit der Außenluft bewerkstelligende Hahn 4 angebracht. Anstatt nur eine Rohrleitung mit Filterapparat einzuschalten kann man die Einrichtung natürlich auch so treffen daß beliebig viele Rohrleitungen parallel geschaltet werden, welche dann die Flüssigkeit durchfließt. Eine derartige Einrichtung ist in Fig. 4 veranschaulicht. Hierbei wird die Lösung bzw. Flüssigkeit durch die Leitung 17 zugeleitet, um von hier aus durch die mehrfachen Vorrichtungen gemäß der vorliegenden Erfindung hindurchzuleiten und endlich durch das Rohr 18 zu den verschiedenen Verbrauchsstellen, beispielsweise Spinndüsen und dergl. zu gelangen. In allen Fällen wirkt der Ersatz bzw. die Erneuerung des Filters d auf folgende Weise. Man schließt zunächst die Hähne 1 d und 12 des zu reinigenden Elementes bzw. des zu reinigenden Teilvorrichtung, öffnet dagegen den Hahn 4. Alsdann schraubt man den Deckel 3 und erleichtert den Schraubring 5 aus dem Gehäuse heraus, entfernt den gebrauchten und schmutzigen Trichter und ersetzt diesen durch einen neuen, ersetzt man zunächst den Schraubring 5 und dann den Deckel 3 erneut aufbringt und den Hahn 11 öffnet. Sobald die zuvor in die Vorrichtung eingedrungene Luft durch die über den Hahn 12 und das Umleitungsrohr 11 einst dwende Lösung bzw. Flüssigkeit verdrängt ist, was sich dadurch bemerkbar macht, daß die ausfließende Lösung aus dem geöffneten Hahn 4 ausströmt, wird der Hahn 12 geschlossen. Die Drucke haben sich allmählich ausgeglichen, ohne das Filter zu zerstören bzw. herauszudrücken und ohne daß irgend welche Luftblasen vorhanden wären heraus sich bilden können. Nunmehr können die Hähne 1 und d ohne jede Gefahr vollständig geöffnet werden, obwohl jetzt ein Druck von 40 bis 45 kg zu wirken beginnt. Dieser hohe Druck ist besonders für das Spinnen künstlicher Seide aus Kollodium erforderlich, indessen kann selbst diese außerordentlich große Druckhöhe den Apparat gemäß der vorliegenden Erfindung in keiner Weise schädlich beeinflussen. Nachdem auf vorstehend beschriebene Weise der eine Teil der Filtervorrichtung gereinigt ist, dann man nunmehr auch ein anderes Filter der Reinigung unterziehen. Auf diese Weise gestattet und gewährleistet der Gegenstand der vorliegenden Erfindung einen dauernden Filterbetrieb, indem für die Lösung bzw. Flüssigkeit, d. h. für die Filtrierung derselben, stets zwei oder mehrere parallel nebeneinander geschaltete Filter bzw. Filtergruppen vorhanden sind, von denen jeweils das eine Filter bzw. die eine Gruppe arbeitet, während das andere gereinigt werden kann. S.

D. R.-Patent 240172 vom 2. X. 1910. Rudolf Pawlikowski in Görlitz. Verfahren zum Entfärben von Cellulose und zum Kupferaufdampfen von Kunstseidenfäden. Wenn man bei den bekannten alkalischen Fällbädern die künstlichen Fäden entkupfern will, müssen sie vorher fast gänzlich von den Fällbadalkalien befreit werden, weil sonst die das in der Kunstseide enthaltene Kupfer auflösende Säure auch die zurückgebliebenen Alkalien innerhalb des Fadens neutralisiert. Hierdurch wird aber die Fadenfestigkeit in starkem Maße beeinträchtigt. Es ist also notwendig die Kunstseide nach dem Fällbad lange und ausgiebig mit viel Wasser zu behandeln. In bekannter Weise kann man diesen zeitraubenden und viel Wasser erfordernden Auswaschen durch Zusatz von Magnesium- oder Aluminiumsulfat abkürzen. Es ist nun gefunden worden, daß bei Verwendung einer wässrigen Lösung von Alkalialuminat als Fällflüssigkeit nur ein verhältnismäßig sehr kurzes Abspülen der Kunstseide mit wenig Wasser erforderlich wird, bis man sie zum Entkupfern mit Säure behandeln darf. Das große Wasserquantum und andererseits das vorherige Waschen mit Magnesiumsulfat wird also entbehrlich. Dadurch wird aber das Transportieren der im Fabrikbetriebe sehr zahlreichen Kunstseidewalzen, deren 12000 Stück für eine tägliche Erzeugung von etwa 3-5 kg fertiger Kunstseide d. h. der Produktion einer mittleren Fabrik entsprechen, zu den Magnesium- oder Aluminiumsulfatbehältern und für das nachherige Abspülen mit Wasser vor dem Entkupfern zu den Spülmaschinen erspart. Die Alkalialuminatlösung wird vorteilhaft beim Spinnen erhitzt. Da Alkalialuminat leicht aus der Luft Kohlensäure aufnimmt, empfiehlt es sich, diese Lösung mit freiem Alkalihydroxyd zur Vermeidung von schwacher Zersetzung zu versehen, wodurch gleichzeitig die Festigkeit des Fadens zunimmt und bei niedrigerer Temperatur gesponnen werden kann. Es genügen im allgemeinen schon Zusätzungen von etwa 1—2% Alkalihydroxyd vom Gewicht des fertigen Fäbrades. Die Anwesenheit von Alaminiumverbindungen im Faden vor dem Entkupfern hat den bemerkenswerten Vorteil, daß das letztere mit schwächerer die Fadenfestigkeit weniger angreifender Säure und in rascher Zeit möglich wird. Aus den Aluminiumverbindungen bildet sich innerhalb des Fadens mit der Entkupferungsschwefelsäure eine Art Alaun, der große Wasserlöslichkeit besitzt und die Auslaugung des gleichzeitig gebildeten Kupfersulfats aus dem Faden anscheinend beschleunigt. Während des Fällens tritt auch Aluminium in den Faden ein und bringt die

Digitized by Google

für aus ihm einen beträchtlichen Teil des Kupfers heraus. Die Phäden sind aber hartgewärmer als bei den bekannten kein weiteres Metall als Alkali enthaltenden Fällbädern und lassen sich eine, wenn sie andere Weise bereits erreicht wurden ist, ohne Schaden für Festigkeit und Glanz nach vor dem Entkupfern trocknen, es hat der Kupfer erst aus dem fertigen Strang entfernt werden dann. Zwecks Vermeidung des Ausfallens von Aluminiumhydroxyd dann man dem Fällbad Weinsäure oder weinsaure Alkalien oder andere organische Oxysäuren oder Oxyverbindungen (z. B. Zuckerarten, Dextrin, Glycerin usw.) zumischen. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklassen 39a und b)

D. R. Patent Nr. 248916 vom 3. IX. 1909. Friedrich John Glenroe in Walpole, Mass., V. St. A. Verfahren zur Herstellung dichter Gegenstände aus Kautschuk oder aus diesen valkanisierbaren Stoffen mittels eines durch Aufschmelzen zu entfernenden Formdorns, der während der Vulkanisation aus Schmelzen gebracht wird, führt man ein Gruckmittel, Druckluft, Dampf oder eine sich beim Erwärmen in Gas oder Dampf verwandelnde Flüssigkeit wie Ammoniak, in den Innenraum des zu formenden und zu vulkanisierenden Gegenstandes ein, wie man es sich bei der Herstellung hohler Kautschukgegenstände bereits bekannt ist. Der Gegendruck dieses Druckmittels hält den Anfangsdruck das sich beim Erwärmen aus, dehnenden Formdorns aufrecht und ermöglicht auch der leichte Entfernen der verflüssigten Formdorns, so daß man imstande ist, Gefäße mit ganz engen Öffnungen zu formen. H.

D. R. Patent Nr. 247784 vom 22. VI. 1911. Franz Anton Spitzer in Wien. Verfahren zur Umwandlung von Kopalen in eine harzartige Masse. Für dieses Verfahren ist bei der Prüfung gemäß dem Unionsvertrage vom 20. März 1883 / 14. Dezember 1900 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Österreich vom 30. Juni 1911 anerkannt. — Das Verfahren beginnt damit, daß die Kopale mit Wasser in offenen Gefäßen durch etwa 2—3 Stunden gekocht werden, um die Verwitterungskruste und die darunter gelegene sogenannte Glasschaut zu lockern, um das folgende Schälen der Kopale zu erleichtern. Nachdem dann die Kopale sorgfältig geschält wurden, werden sie in kleine Stücke zerlegt und hierauf in einem Gefäße mit Schwefelkohlenstoff gerührt, der zur Verringerung der Explosionsgefahr mit Wasser überschichtet ist. Das Gefäß wird dann verschlossen und so lange ruhen gelassen, bis die Kopale den Schwefelkohlenstoff vollständig aufgesogen haben und dadurch in einer dehnbaren Masse erweicht sind. Diese weiche Masse wird in eine zur Erzeugung einer Kuchens hinreichs luftdicht abschließbare Preßform gebracht und in dieser einem starken Drucke ausgesetzt. Die in der Preßform unter Druck befindliche, luftdicht abgeschlossene Masse wird nun während längerer Zeit in einem geeigneten Ofen einer gleichmäßigen Hitze von ungefähr 120° ausgesetzt. Die Zeitdauer der Erhitzung, sowie die anzuwendende Menge an Schwefelkohlenstoff richtet sich nach den Eigenschaften, insbesondere nach der Härte und nach der verwendeten Korngröße der Kopale. Nach dem Erkalten der Form wird der Preßkuchen aus derselben genommen, dessen Masse einen dem Bernstein gleichwertigen Rohstoff darstellt, der in ganz gleicher Weise wie Ambroid auf Platten u. dgl. weiter verarbeitet werden kann. Das sorgfältige Entfernen der Verwitterungskruste und der Glasschaut von den Kopalen vor ihrer weiteren Behandlung mit Schwefelkohlenstoff ist für die Erhaltung eines schönen, reinweißen Produkts unerläßlich, da sonst in der Masse rötliche Flecken entstehen. Durch das Kochen der Kopale mit Wasser in offenen Gefäßen wird aber das Schälen der Kopale so wesentlich erleichtert, daß auch die kleinsten Stücke noch in ökonomischer Weise zu schälen sind, weshalb auch bei dem vorliegenden Verfahren hauptsächlich die billigen kleinen Kopalsorten Verwendung finden, wodurch das vorliegende Verfahren gegenüber dem eingangs erwähnten bekannten Verfahren einen nicht zu unterschätzenden Vorteil voraus hat. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 45109. Dr. Waldemar Meredsen in München und Hugo E. Mauersberger in Basel. Verfahren zur Herstellung von anschmiegsamem, durchsichtigem Film. Gemischte Zellulosearten werden mit Estern oder Thioestern der Phenole, Kresole oder Naphthole dem Substitutionsprodukte nach bekannten Verfahren verarbeitet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 13 ldb. Ex Amnesbarbiola in Hardung a. E. Verfahren zur Herstellung elastischer harzartiger Massen aus Kasein. Pulverförmiges Kasein mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 29—42 pCt. wird in einer geschlossenen Knetmaschine unter hohem Druck in der Wärme verarbeitet, bis infolge des Druckes eine zusammenhängende plastische bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur harte blasenfreie Masse entsteht, die gegebenenfalls unter Zusatz von Füllstoffen zu Platten, Stäben und Formstücken gepreßt wird. K.

Schweizerisches Patent Nr. 53777. Vereinigte Glasstoff Fabriken A.-G. in Siberfeld. Verfahren zur Herstellung einer zellulosehaltigen, anschmiegsamen Masse. Eine Lösung von Zelluloseformiat in Amylacetat wird durch Amylacetat als gerinnende Masse ausgefällt, diese letztere mit Kampfer zusammengeknetet und das Ganze erstarren gelassen. Man kann auch eine Lösung von Zellulosephosphorformiat in Amylacetat durch ein Gemisch von Tuhol und Alkohol als halbfesten Gerinnsel ausfällen, mit Triphenylphosphat zusammenkneten und das Ganze erstarren lassen. K.

Schweizerisches Patent Nr. 53967. Paul Horst in Grenchen (Solothurn, Schweiz). Verfahren zur Herstellung von Dichtungsmassen und Verfahren zu dessen Herstellung. Guttapercha wird unter Druck bei Luftabschluß in heißem flüssigen Harzgelöst und die Lösung auf eine etwas über dem Erstarrungspunkt gelegene Temperatur abgekühlt, worauf man ihr unter Umrühren die übrigen Bestandteile (Paraffin, Rizinusöl, hartfeuchter Teerfarbstoff) zumengt. Endlich läßt man das Ganze erstarren. Es resultiert eine feste, elastische, schwarzbraune Masse. K.

Schweizerisches Patent Nr. 53968. Arthur Thomas Collier in St. Albans (Großbritannien). Verfahren zur Herstellung eines biegsamen, isolierenden, eines elastischen, angleichen und wasserdichten Materials. Nähfadenartige werden mit einer teigförmigen Masse aus Paragummi und Schwefel innig gemischt, zu Gebrauchsgegenständen geformt und vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 6361/1910. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder aus Oele, Kautschuk, Harz und chemischen Substanzen. Trocknende Öle, insbesondere chinesisches Holzöl oder deren Fettsäuren oder deren Derivate werden mit Amidoderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Derivaten und einem geeigneten Kondensationsmittel behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 4117/1911. William Charles Johnson in Birmingham. Masse zur Herstellung von Lettrollen. Man mischt Wolle, Hanf oder Flachs und Teer mit Drahtstückchen, einer gelatinösen Substanz und Harz, erhitzt das Gemisch und läßt es in Formen laufen. K.

Britisches Patent Nr. 8026/1911. Edward Dennis Abler und John Gillan in London. Herstellung von Material für Lettrollen. Man behandelt Kameras usw. dgl. mit einem Gemisch einer Gattapercheösung und Mennige. K.

Britisches Patent Nr. 21567/1911. Frederick William Gelb in London. Regenerierung von Altkautschuk. Man erhitzt den Altkautschuk in einer Lösung von kaustischem Alkali und Bismutzhydrat unter Druck und läßt dann einen elektrischen Strom abwechselnd in der einen und anderen Richtung hindurchgehen. K.

Französisches Patent Nr. 436728. Emil Albert und Ludwig Bahnsch. Herstellung von Kondensationsprodukten aus Kasein, Phenolen und Formaldehyd. Man erhitzt eine konzentrierte alkalische Lösung von Kasein und Phenole mit Formaldehyd oder solchen entwickelnden Substanzen, wendet man das erhaltene harzartige Produkt höher erhitzt. K.

Französisches Patent Nr. 436900. David Alfred Young und Joseph Minero. Verfahren zur Herstellung nagelfestes Film und Filme. Man maceriert zunächst Zellulosematerial in einer wässrigen Lösung von Natriumborat, preßt ein leicht von der Flüssigkeit ab und trocknet sie. Hierauf läßt man sie in einem Gemisch von Äthylentetrachlorid, Alkohol und Petroleum. K.

Französisches Patent Nr. 437473. Snowdon & Co. Herstellung von Acetylzellulose. Man wäscht die Acetylzellulose nach ihrer Herstellung zunächst mit hinreichenden Mengen Wasser und sodann mit einer Borsäure- oder Borsäurelösung bis sie neutralisiert geworden ist. K.

Französisches Patent Nr. 437567. Francis Edward Matthews and Edward Holland Strange. Herstellung von synthetischem Kautschuk. Man läßt auf Dienyl oder Isopren oder ein Homologes oder Derivat des Beiden ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall oder eine Legierung, Mischung oder ein Amalgam dieser Metalle mit anderen Metallen einwirken. K.

Französisches Patent Nr. 437751. Max Henry in Le Havre. Verfahren zur Herstellung einer plastischen, als Zelluloidersatz verwendbaren Masse. Gelatine wird mit nichtkarbonsäurehaltigem Wasser behandelt und mit Gerbstoffen gemischt; Kasein oder dgl. wird mit einer ammoniakalischen Lösung behandelt und mit einer Kautschuklösung sowie Schwefelkohlenstoff gemischt; endlich wird Kolophonium mit einer ammoniakalischen Lösung behandelt. Aus dem Produkte werden gemischt und mit Formaldehyd behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 438061. Eugène Vergnes. Kautschukersatz. Rohkautschuk wird mit Holz- und Zellulosemehl innig gemischt, geformt und dann vulkanisiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1018776. Edward Foster in Auckland (Neuseeland). Masse zur Isolierung von Dampfkesseln und dgl. Die Masse besteht aus Natriumsilikat, Asbestbrei, Öl, Alkali und Wasser. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1020497. Albert H. Nunderson in Baltimore. Kautschukmasse. Man erhält eine sehr feste, elastische und widerstandsfähige Masse, wenn man Rohhaut in einen schwammigen Zustand (mit Hilfe von Öl und Wasser) überführt und dann mit (vulkanisierten) Kautschuk die Poren ausfüllt. K.

Google

Amerikanisches Patent Nr 1030394. James W. Aylsworth in East Orange (New Jersey). Verfahren zur Herstellung unlöslicher Phenolkondensationsprodukte. Man mischt ein Phenolformaldehydkondensationsprodukt und Phthalsäure oder deren Anhydrid und erhitzt. Das neue Produkt ist unschmelzbar, aber zwischen 240—350° F plastisch. K.

Amerikanische Patent Nr 1020614. Wadsworth Ennis in Malden und Hunton C. Mussun in Boston. Verfahren zur Herstellung von Kopiermassen gegenüber Gegenständen aus leichtem Material. Man überzieht die zu kopierenden Gegenstände zunächst mit Paraffin, dann mit Wachs und schließlich mit Gips (Alabastergips). K.

Amerikanisches Patent Nr 1020761. Edwin Taylor in Brooklyn. Tausendhaltige Masse. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Tee, Kokosnußöl und zu kanalierten Gal und soll für die verschiedensten Zwecke (als Ueberzug und Isoliermaterial) brauchbar sein. K.

Amerikanisches Patent Nr 1020901. Thomas Edward Conway in Galena (Kansas). Schleifmasse. Die zum Dichten von Rohren, Verbindungsstellen u. dgl. dienende Masse besteht aus Eisenoxyd (Eisensesquioxyd), Bleiglanz, Zinkoxyd, Kupferoxyd und Ruß. K.

Amerikanisches Patent Nr 1021600. Albert L. Clapp in Boston (Massachusetts). Verfahren zur Herstellung von Lederfasern. Man überzieht Zellulosefasern mit einer wasserdichten (Fett-)Schicht und mischt sie alsdann mit Lederfasern. K.

Amerikanisches Patent Nr 1022011. Moyses Wildermann in Ealing (London). Verfahren zur Herstellung von gegen Chlor beständigem Kitt. (25% Schwefel und 55%) Kautschuk und ein inerter Stoff wie Graphit werden gemischt und das Gemisch wird vulkanisiert. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Der amerikanische Harz und Terpentinölmarkt. (Bericht des K. und K. Vizekonsulates in Savannah.) Dieselben Unternehmungen, welche eine so große Ernte in Baumwolle hervorgebracht haben, sind auch verantwortlich für den Ertrag an Harz und Terpentinöl worin das Jahr 1911 die zweitgrößte Ernte ergeben hat, die je produziert wurde. Daher ist noch besonders zu bemerken, daß die Preise relativ sehr hoch blieben, so daß die Produzenten von Harz und Terpentinöl viel besser abgeschnitten haben als die Baumwollpflanzer. Allerdings hat der Umfang der Ernte einen wesentlichen Preisturz besonders für Terpentinöl zur Folge gehabt, doch da die Preise nichtsdestoweniger auf einer höheren Stufe wie in den Vorjahren gehalten wurden, kann das Produzent auf ein sehr lukratives Jahr zurückschauen. Der Durchschnittspreis für Terpentinöl stellt sich auf 28,29 Doll. pro Faß in 1911 gegen 30,82 Doll. in 1910, 20,46 Doll. in 1909 und 14,78 Doll. in 1908, während Harz im Durchschnitt in 1911 10,47 Doll. brachte gegen 8,30 Doll. in 1910, 5,84 Doll. in 1909 und 5,26 Doll. in 1908. Aus diesen Zahlen ersieht man, daß Terpentinöl im Durchschnitt viel mehr am Preisturz beteiligt war als Harz, indessen ist der amerikanische Produzent doch reichlich auf seine Kosten gekommen, denn die Durchschnittspreise für Harz machen bei weitem wieder gut, was vielleicht an Terpentinöl verloren ist. Und selbst die Terpentinölpreise sind im Verhältnis zu früheren Jahren hoch zu nennen. Wenn der Produzent trotzdem nicht so glänzend abgeschnitten hat, dann ist es zum Teil der Art und Weise zu, in der er einzelne gewirtschaftet hat. Die Ernte ist eine sehr große zu nennen, denn für das Kalenderjahr 1911 sind allein nach Savannah es 214 000 Faß Terpentinöl und ca. 664 000 Faß Harz gekommen. Am 31. Dezember 1911 betrugen die Vorräte in Savannah noch 33 914 Faß an Terpentinöl und 133 [illegible] Faß Harz. Verschifft wurden von Savannah aus seit dem 1. April 1911 dem Beginn der neuen Saison 159 472 Faß Terpentinöl und 524 947 Faß Harz, woraus zu ersehen ist, daß sich die Nachfrage nach den Artikeln trotz der höheren Preise für Harz immer sehr ausbreitet. Der Harz- und Terpentinölmarkt liegt in den Hände eines Trusts, der Amerikanischen Naval Stores Co., und es dürfte bekannt sein, daß die Regierung der Vereinigten Staaten bereits verschiedene Maßnahmen gegen diese Korporation vorgegangen ist. Gegenwärtig schwebt ein Prozeß vor dem Bundesgerichte zur definitiven Entscheidung, ob das von den unteren Instanzen gefällte Urteil, wonach für zwei der Direktoren genannter Korporation Gefängnisstrafe verhängt worden soll, bestätigt werden soll. Eine Entscheidung dieser Sache dürfte in nicht zu langer Zeit bekannt werden. Während diese Angelegenheit der Entscheidung harrt, denkt sich die Regierung aufs neue, gegen die Naval Stores Co. vorzugehen mit dem Resultat, die Korporation zu zerstücken, um es die Naval Stores-Industrie aus dem Banne des Trusts zu befreien. Die hohen Preise des Jahres 1911 werden jedenfalls zur Folge haben, daß die Ernte für 1912 sehr gut ausfallen wird, da die Produzenten genügend Mittel haben, um die Vorarbeiten dazu in großem Maßstabe auszuführen. Allerdings wird das Wetter einen sehr großen Einfluß auf den Ertrag haben und es scheint, daß die Industrie unter dem diesjährigen Winter nicht wenig zu leiden hat. Unter diesen Witterungsverhältnissen muß man zum mindesten mit einer sehr verspäteten Ernte rechnen und das wird natürlich auch nicht ohne Einfluß auf die Preise bleiben. Man sollte also auf alle Fälle auf hohe Preise in die ersten Monate des Jahres 1912 vorbereitet sein, wenn dann auch die späteren Monate einen Nachschlag zeigen können. Uebrigens ist die Situation eine derartige, daß die Preise wie in vor kurzen Jahren noch herrschten — viel niedriger wie die heutigen — kaum wiederkehren werden. Schließlich können also, wenn es weit getrieben, sehr verhängnisvoll werden. Bei dieser Gelegenheit soll auch noch eines kostbaren Harzes Erwähnung getan werden, welches in Quantitäten von ca. 200 Faß pro Tag in diesem Staate fabriziert wird. Dieses Harz wird aus Baumstümpfen gewonnen, zusammen mit einem Kienöl, als Ersatz für reines Terpentinöl in den Handel kommt. Die Baumstümpfe — Kiefern — werden zermahlen und aus diesem Brei wird durch Destillation das Harz wie auch Kienöl gewonnen. Wie vermutet, hat man in verschiedenen Industrieanzeigen in Amerika sowohl als auch in Europa mit dem künstlichen Harz Versuche gemacht. Indessen soll das Resultat nicht sehr befriedigend ausgefallen sein. Jedenfalls ist anzunehmen, daß solches Harz nicht dazu bestimmt ist, an Ätherischen Oelen wie das natürliche Harz und daß es aus diesem Grunde nur in beschränkten Maße und wird wohl nur als Beimischung mit natürlichem Harz Verwendung finden dürfen. Auf keinen Fall darf man erwarten, daß das künstliche Harz das amerikanischen Industrien in irgend welcher Weise schaden wird. Die Frachten nach Uebersee sind während des Jahres 1911 beständig gestiegen, so daß die Erhöhung am Ende 1911 bereits volle 75 Prozent ausmachte. (Handels-Museum.)

Die Detarifierung von Rohnaxylen, Azetonöl und Holzteer-Kreosotöl ist Gegenstand eines Beratung und Beschlußfassung auf der nächsten Sitzung der ständigen Tarifkommission etc. und wurden deshalb diesbezüglich von den Handelsvertretungen und aus den Interessentenkreisen Feststellungen und Gutachten darüber gesammelt, ob insbesondere ein allgemeines wirtschaftliches Bedürfnis neben vielen anderen Wünschen für die gewünschte Detarifierung vorliegt. Es ist dazu ein ziemlich reiches Material eingegangen, bei welchem auch andere Mitteilungen von allgemeinem Interesse in die Augen fallen. So schreibt eine Sprengstoff-Aktiengesellschaft u. a. „Wir selbst haben für Rohnaxylen und Azetonöl kein direktes Interesse, wohl aber ein indirektes, indem wir wie schon erwähnt, das in den letzten Jahren recht teuer gewordene Reinaxylen in größeren Mengen verwenden. Werden die zur Herstellung dieses Stoffes benötigten Rohmaterialien infolge der niedrigeren Fracht billiger, so wird damit auch die Möglichkeit einer Preisermäßigung für das fertige Fabrikat gegeben." Sehr ausführliche Erklärungen in ihrem Gutachten hat die Korporation der Kaufmannschaft zu Berlin gegeben, als die Kgl. Eisenbahndirektion Berlin sich an dieselbe wandte und ihr folgender mit der Bitte um Änderung da über unterbreitet: Die chemische Fabrik Hoherlehm (Kr. Teltow) hat bei uns beantragt, Rohnaxylen und Azetonöl in den Spezialtarif I und Holzteer-Kreosotöl in Spezialtarif III zu versetzen. Sie beruft sich hierbei auf die bereits nach dem Spezialtarif I tarifierenden Güter Holzgeist und Holzessig, sowie auf das im Spezialtarif III befindliche Braunkohlenteer-Kreosotöl (Tarifstelle „Abfälle der Braunkohlenteer-Verarbeitung"). Die chemische Fabrik begründet ihren Antrag des Näheren wie folgt:

1. Rohnaxylen, Azetonöl und Holzteer-Kreosotöl sind sämtlich Produkte der Holzverkohlungs-Industrie. Die deutsche Holzverkohlungs-Industrie ist nicht in der Lage, den deutschen Konsum an vorstehenden Produkten für diese Kategorien zu befriedigen, um den deutschen Inlands- und Auslandsmarkt mit den entsprechenden Rohprodukten zu versehen. Deshalb ist die deutsche Industrie auf den Import der Rohprodukte aus Oesterreich-Ungarn und Amerika angewiesen. Aus dem monatlichen Nachweis eines Jahr des auswärtigen Handels Deutschlands (Oktoberheft 1911) geht hervor, daß an Rohnaxylen Pos. 349d in den Monaten

Januar/Oktober 1911	400 000 kg
Azetonöl Pos. 309a	87 300 „
Holzteer-Kreosotöl Pos. 378	241 100 „
Holzteeröl Pos. 352	241 100 „

eingeführt wurden.

Von einer Schädigung der deutschen Industrie kann somit keine Rede sein. Vielmehr wird durch die von uns beantragten Tarifmaßnahmen gerade die deutsche Industrie in die Lage versetzt, den Konkurrenz der Kaufmanns anderer Staaten auf dem Weltmarkt erfolgreich entgegenzutreten. Die Ausfuhr an reinem Aceton beträgt demselben Nachweise entsprechend:

Pos. 350b	372 800 kg
Azetonöl Pos. 309a	64 400 „
Holzteer-Kreosotöl Pos. 378	40 100 „

2. Aceton, Azetonöl und Holzteer-Kreosotöl dienen nach erfolgter Raffinierung und wiederholter Aufarbeitung in der chemischen Industrie mannigfache Verwendung. Aceton wird hauptsächlich zur Pulverfabrikation benötigt.

3. Der Handelswert pro 100 kg ab ungarischen Fabriken beträgt ca.

Mk. 70.—	für Rohnaxylen
„ 60.—	„ Azetonöl,
„ 170	„ Holzteer-Kreosotöl.

4. Für den Import der Produkte aus Oesterreich-Ungarn sind Bahnen kommen vorläufig folgende Stationen in Betracht: U. Gradiska, Pesarany, Ujforu, Arnau und Kaiserhaupt. Für Deutschland selbst: Neheim-Hüsten für den Import der raffinierten Produkte, Neheim-Hüsten, Königswusterhausen, Biebrich a. Rh., Hannover und Konstanz.

Digitized by Google

Petershausen. Was die in Betracht kommenden Quantitäten betrifft, so dürfte der Produktion vorstehend genannter Werke

für Rohaceton mit ca. 1600 tons
„ Acetonöl „ „ 114 „
„ Holz-Kreosotöl „ „ 500 „

nicht zu hoch gegriffen sein.

d. Als Fabriken gleicher Art führen wir auf: Hillebrand & Hannig, G. m. b. H., Hannover; Chem. Fabrik Offmann, G. m. b. H., Zweigniederlassung Ambsberg b. Biebrich a. Rh.; Chem. Fabrik Bruchhausen, G. m. b. H., Bruchhausen (Kr. Arnsberg); Holzverwertungs-Industrie Adlon-Ges., Konstanz.

d. Die übrigen bei der Holzverkohlung gleichzeitig gewonnenen Produkte wie Holzgeist, Holzessig, Holzteer sind bereits in den Spezialtarif I und Holzteer in den Spezialtarif III einbezogen. Oesterreich-Ungarn gewährt für alle diese Produkte ermäßigte Spezialtarife. Es dürfte somit kein Grund vorliegen, die angeführten 3 Produkte von der Begünstigung des obigen Tarifes auszuschließen.

Holzteer-Kreosotöl repräsentiert nichts anderes als destillierten Holzteer und ist dessen Bezug zwecks Aufarbeitung in Deutschland nur möglich, wenn dafür der Spezialtarif III zugebilligt wird, denn der Wert dieses Produktes beträgt nicht mal die Hälfte der Frachtkosten von Ungarn nach Deutschland. Nachdem in der Gütertarifstatistik Holzteer bereits dem Braunkohlenteer und dem Steinkohlenteer gleichgestellt, also in Spezialtarif III einbezogen ist, warum sollte dann zwischen Kreosotöl der Holzteerverarbeitung und dem Kreosotöl der Braunkohlenteerverarbeitung ein Unterschied gemacht werden? Braunkohlen entstammen ursprünglich auch dem Holz. Abfälle ihrer Verarbeitung und Abfälle der Holzverkohlung haben daher den gleichen Urstoff. Kreosotöl aus Braunkohlenteer und Kreosotöl aus Holzteer enthalten beide Kreosot und noch sonst ähnliche Bestandteile, welche die hervorragende Eigenschaft haben, Holz zu konservieren; dieser Hauptverwendung dienen beide. Der Absatz in diesen Abfallprodukten der Holzverkohlungen, die sich ja vorwiegend in Oesterreich-Ungarn befinden, reicht aber dafür nicht aus, sodaß nichts anderes übrig bleibt, als den größten Teil dieser Abfälle der Holzverkohlung in Oesterreich-Ungarn unter Dampfkesseln zu verbrennen. Wir benötigen das Holzteer-Kreosotöl, um daraus reines Kreosot herzustellen. Die Verarbeitung der Braunkohlenteerölle zu diesem Zweck ist ausgeschlossen da sein geringer Kreosotgehalt eine Rentabilität nicht ermöglichte.

7. Die Genehmigung der beantragten Tarifierung würde zur Folge haben, daß die Einfuhr österreichischer Rohprodukte der Holzverkohlungs-Industrie und damit deren Aufarbeitung in Deutschland sowie der Export der Reinprodukte auch außerdem ganz Europa sich wesentlich erweitern könnte. Es handelt sich also, durch gewagt um die Kräftigung der deutschen und österreichisch-ungarischen Holzverkohlungs-Industrie auf dem Weltmarkte im Konkurrenzkampfe mit den Produkten amerikanischer Herkunft, bei der das holzreiche Oesterreich-Ungarn seinen Absatz der Rohprodukte nach Deutschland und letzteres seine Raffinerien und den Export besser beleben könnten. Den deutschen Staatsbahnen selbst würde ein doppelter Vorteil entstehen, erstens in der erweiterten Einfuhr der Rohprodukte und zweitens in der größeren Ausfuhr der Reinprodukte und daß es sich um Massenartikel handelt, dürften die unten 4. nachstehend angegebenen Zahlen zur Genüge beweisen.

Die Korporation der Berliner Kaufmannschaft hat daraufhin zunächst in den interessierten Kreisen gehört und der Ergebnis derselben in folgendem Bescheide zusammengefaßt: Die deutsche Holzverkohlungsindustrie bildet ein Syndikat und hat sich mit dem in Oesterreich ebenfalls vorhandenen gleichartigen Syndikate zusammengeschlossen, so daß die deutsch-österreichische Markt in diesen Artikeln von den beiden Syndikaten beherrscht wird. Es liegt auf der Hand, daß die beiden Gruppen Angebot und Nachfrage entsprechend regeln und es läßt sich daher schwer entscheiden, ob die deutsche Holzkohlenindustrie in der Lage wäre, ihre Holzkohlenproduktion zu erhöhen. Dagegen dürften die übrigen Ausführungen der ehemaligen Fabrik Hahnenkamm in oben angezogenen Schreiben ihre Richtigkeit haben. Sowohl Rohaceton und Acetonöl als Holzteerkreosotöl sind in Deutschland sehr knapp und müssen in der Hauptsache vom Auslande bezogen werden, sodaß auch der Bezug von Rohaceton sehr schwierig und nicht teuer geworden ist. Dieser Mangel an Rohaceton hat sich z. B. in der Kalkverfabrikation sehr unangenehm bemerkbar gemacht. In Anbetracht dieser tatsächlichen Verhältnisse dürfte ein allgemeines wirtschaftliches Bedürfnis für die beantragte Frachtermäßigung als vorliegend zu ansehen sein.

Bodermann.

Die Ausfuhr der deutschen Linoleumindustrie beziffert sich im Jahre 1911 auf 14,732 dz im Werte von 11,29 Mill. Mark. Sie war unter dem außerordentlichen Hinaus der Jahre 1910 etwas zurückgeblieben. Das laufende Jahr scheint aber nach den bisherigen Ergebnis den Ausfall des vergangenen wieder wettmachen zu wollen. Es betrug nämlich die Ausfuhr in den ersten vier Monaten der nachstehenden Jahre:

	1907	1908	1909	1910	1911	1912
Menge in dz	14164	16614	43361	41142	41188	53713
Wert in 1000 Mk.	—	—	2931	2814	3782	4199

Das letzte Jahr hat mithin eine geringe Preissteigerung gehabt. Die Ausfuhr in den vier Monaten der Jahre 1910 und 1911 gliedert sich nach den einzelnen Positionen unter Ausschluß von Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum, der Menge nach in Doppelzentnern, wie folgt:

	1911	1912
Fußbodenbelag in der Masse einfarbig, unbedruckt	14374	14350
bedruckt	4422	4944
mehrfarbig	23457	34481

Die Hauptabnehmer unserer Ausfuhr sind Großbritannien, die Niederlande und die Schweiz. Außer den nordamerikanischen Union kommen überhaupt nur europäische Länder als Absatzgebiete in Betracht. Das einheimischen Markt beherrscht die deutsche Linoleumindustrie vollständig.

Deutsche Kunstleder-Aktiengesellschaft Kölln. Von der Firma Gebr. Arnhold (Dresden) werden nom. 1000 000 Mk. auf den Inhaber lautende Aktien der Deutschen Kunstleder-Aktiengesellschaft in Kölln (bei Coswig in Sachsen, Nr. 1401 bis 2400, in der Börse zu Dresden zur Einführung gebracht. — Im laufenden Jahre ist die Aktiengesellschaft in allen Abteilungen gut beschäftigt und der Verkauf haben ein höherer. Die Preise der hauptsächlichsten Rohprodukten, der imprägnierten Gewebe, sind niedriger als im Vorjahre, während andere Materialien, wie Alkohol erheblich teurer geworden sind.

Meirowsky & Co., A.-G. in Porz a. Rh. Im Geschäftsbericht dieser (Kunststoffe für Elektrotechnik usw. herstellenden) Gesellschaft heißt es unter anderem: Die Beschäftigung im zweiten Rechnungsjahre 1911 ist sehr rege gewesen, alle Abteilungen wissen gesteigerte Umsätze auf. Darin sind die neuen, zum Teil unter Schutz stehenden Stoffe in hervorragendem Maße beteiligt. Dagegen waren die Aufträge infolge des scharfen Wettbewerbs um durch erhebliche Preisnachlässe hereinzuholen. Die Voraussetzungen, unter denen die Vereinigung der Werkstätten in Köln-Ehrenfeld mit deren in Porz erfolgte, ist haben sich in vollem Maße erfüllt. Wir schlagen M. 187 847 (im Vorjahr M. 138 614) Abschreibungen vor. Die Geschäftsunkosten erforderten M. 225 379 (M. 257 531), Steuern M. 35 153 (M. 11 971). Wir schlagen folgende Verteilung der Gewinnes von M. 381 131 (M. 414 488) vor: Zur Rücklage M. 100 000 (M. 50 000), zum Unterstützungsbestand für Beamte und Arbeiter M. 10 000 (M. 10 000), 4% Dividende = M. 160 000 (10% = M. 320 000), Vergütung für den ersten Aufsichtsrat M. 22 000 (0), Vortrag auf neue Rechnung M. 49 131 (M. 35 588). Die ersten vier Monate der neuen Geschäftsjahres sind günstig verlaufen, es haben weitere Steigerung der Umsätzen gegenüber demjenigen in der entsprechenden Zeit der vorigen Jahres gebracht. Der vorliegenden Aufträge lassen befriedigende Beschäftigung der Werkstätten bis Monat hinaus erwarten. In der am 7. Juni abgehaltenen ordentlichen Hauptversammlung, in welcher das gesamte Aktienkapital vertreten war, wurde beschlossen, der Reserven zu verteilen und die sofort zahlbare Dividende auf 10% festzusetzen.

Oesterreichische Aktiengesellschaft für Zelluloidfabrikation. Das gesellschaftliche Etablissement in Neurißbal bei Vienna, das die Fabrikation in vollem Umfang aufgenommen. Die Fabrik erzeugt Gebrauchsgegenstände aller Art in Platten, Stäben und Röhren in den verschiedensten Farben, Nuancen und Stärken. Dem Oberbeamten der Gesellschaft Herrn Arnold Galmig wurde die Prokura erteilt.

Newyork. Die beiden größten Gummiwerke der Welt, die Diamond Rubber Co. und die B. F. Goodrich Rubber Co. haben sich zu der Riesenfirma Diamond Goodrich Rubber Co. in Akron zusammengeschlossen. Der Sitz ist in Akron (Ohio). Das Aktienkapital der neuen Gesellschaft setzt sich zusammen aus 120 Millionen Dollars Stammaktien und 30 Millionen Dollars Vorzugsaktien. — Chef der wissenschaftlichen Laboratorium ist der bekannte Gummichemiker Dr. David Spence. — Die Goodyear Tire and Rubber Co. beabsichtigt ihr Kapital von 6 auf 12 Mill. Dollars zu erhöhen.

Gesetze und Verordnungen.

Grundsätze für die Herstellung, Lagerung und fabrikatorische Verwendung von Schwefelkohlenstoff. Bei der Vorbereitung der Grundsätze für die Herstellung, Lagerung und fabrikmäßige Verwendung von Aethylätter (Schwefeläther) vom 21. März 1908 ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Schwefelkohlenstoffdämpfe gefährlicher als Aetherdämpfe seien und daß deshalb auch die Aufstellung ähnlicher Grundsätze für Schwefelkohlenstoffe geboten erscheine. Nun hat der k. g. Minister für Handel und Gewerbe Grundsätze für die Herstellung, Lagerung und fabrikmäßige Verwendung von Schwefelkohlenstoff entwerfen lassen. Dieselben sind von der Königlichen Technischen Deputation für Gewerbe geprüft, mit Vertretern der Industrie diskutiert und von der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie begutachtet worden. Der daraufhin in mehrfacher Hinsicht umgestaltete Entwurf ist durch Erlaß der Minister den Regierungspräsidenten und dem Polizeipräsidenten von Berlin übersandt worden, um von den Gewerbeinspektoren als Anhalt bei ihren etwaigen Maßnahmen zur Durchführung der §§ 120a bis 120e der Gewerbeordnung benutzt zu werden. Die Unternehmer dürfen sich nicht unbedingt an den Wortlaut der Grundsätze gebunden, jedoch verpflichtet, unter Berücksichtigung derselben selbständig zu prüfen, welchen Anforderungen bei jedem ein-

zelnen Betrieb, in dem Schwefelkohlenstoff hergestellt, gelagert oder fabrikmäßig verwendet wird, mit Rücksicht auf die Sicherheit der Arbeiter und der Nachbarn genügt werden soll. Die Grundsätze sind als Anlage zu dem genannten Ministerialerlaß im Ministerialblatt des Handel- und Gewerbeverwaltung abgedruckt und haben folgenden Wortlaut:

A. Herstellung. I. Allgemeine Grundsätze. 1. Fabriken, in denen Schwefelkohlenstoff hergestellt wird, müssen in sicherer Weise durch feste Umfassung oder dergleichen gegen Unbefugte abgesperrt sein. Die zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff dienenden Gebäude müssen möglichst luftig gebaut und möglichst weit von andern Feuerstätten und Feuergefährlichen Betrieben errichtet werden. Sie sollen von Nachbargrenzen, von öffentlichen Wegen, anderen Gebäuden der Fabrik und nachbarlichen mindestens 15 m entfernt bleiben. Sie müssen einstöckig und ohne Keller gebaut sein. Liegt die Schwefelkohlenstofffabrik auf einem schon bebauten Fabrikgrundstück, so kann von einer Umfassung Abstand genommen werden, wenn die gesamte Fabrik in sicherer Weise gegen das Betreten durch Unbefugte geschützt ist. 2. Durch Anschlag an dem Eingangstore des Zaunes der Schwefelkohlenstofffabrik und an den Türen der Fabrikgebäude ist das Verweilen und das offenen Lichte, das Tabakrauchen und die Mitbringen von Zündmaterialien zu verbieten. Auch das Betreten der Arbeitsräume mit Sicherheitslampen nach Davyschem Prinzip ist zu untersagen. 3. Alle zur Herstellung und Lagerung von Schwefelkohlenstoff dienenden Baulichkeiten sind mit Blitzableitervorrichtungen zu versehen, welche mindestens dem Abschnitt II der mit Erlaß vom 13. November 1911 (HMBl. S. 314) mitgeteilten „Anleitung zu Vorschriften über Blitzableiter-Vorrichtungen für Pulver- und Sprengstofffabriken sowie für Pulver- und Sprengstoffmagazine" genügen müssen. Besonders Aufmerksamkeit ist den Erdleitungen der Blitzableiter zuzuwenden. Die Blitzableiter sind in ordnungsmäßigem Zustande zu erhalten und jährlich mindestens einmal durch Sachverständige zu prüfen. Die übrigen Baulichkeiten müssen Blitzschutzvorrichtungen erhalten, die mindestens den „Leitsätzen über den Schutz der Gebäude gegen Blitz" vom 23. April 1911 (aufgestellt vom Elektrotechnischen Verein und dem Verbande Deutscher Elektrotechniker [Elektrotechnische Zeitschrift Nr. 18 und 37]) entsprechen. 4. Die Fußböden aller Räume, in denen sich dasjenige Schwefelkohlenstoff befindet, ist aus undurchlässigem Material herzustellen und mit einem genügend großen Gefälle nach einer oder mehreren Sammelgruben zu versehen. Diese Räume sind gut zu lüften, so daß sich kein Gemenge von Schwefelkohlenstoff-Dampf und Luft ansammeln kann. Die Sammelgruben müssen so groß sein, daß sie das in dem Raume vorhandene Schwefelkohlenstoff aufnehmen können und so viel Wasser enthalten, daß dieses den etwa einlaufenden Schwefelkohlenstoff genügend bedeckt. Die Ableitung des in den Apparaten befindlichen Schwefelkohlenstoffs in die Sammelgruben muß jederzeit durch geschlossene Leitungen möglich sein. Liegen Gefäße mit Schwefelkohlenstoff nicht in Räumen, sondern im Freien, so ist thunlichst Vorkehrung zu treffen, daß ausfließender Schwefelkohlenstoff mittel Wasser aufgefangen wird. 5. In jedem der Herstellung von Schwefelkohlenstoff dienenden Raume müssen Zapfhähne mit Wasserleitung mit Löschschläuchen vorhanden sein. Zum Löschen von Flammen sind zweckmäßig Sand, nassen Säcke oder Decken zu verwenden. 6. Apparate, Rohrleitungen und Sammelgefäße sind dauernd in so dichtem Zustande zu erhalten, daß weder Dämpfe noch Flüssigkeit unbemerkt entweichen können. 7. Alle Behälter mit Schwefelkohlenstoff sind so einzurichten, daß die der Beschädigung gut zugänglich sind und so nahe zu halten, daß Undichtigkeiten leicht entdeckt werden können. Der Stand des Schwefelkohlenstoffs in den Behältern muß stets zu erkennen sein. Werden Flüssigkeitsstandgläser benutzt, so müssen doppelte Gläser angewendet werden, so daß beim Zerspringen des inneren Glases der Schwefelkohlenstoff nicht ausfließen kann. Die Standgläser sind gegen Stoß von außen zu schützen. 8. Alle bei der Herstellung und dem Abfüllen von Schwefelkohlenstoff benutzten Apparate und Gefäße, die ganz oder teilweise aus Metall bestehen, auch Trichter oder Abfüllröhre, müssen daher d. h. den Vorschriften des Verbandes Deutscher Elektrotechniker entsprechend, geerdet sein. Die Unterbringung geerdeter Teile durch isolierende Teile ist unzulässig. 9. Zum Erkennen etwaiger Verstopfungen sind geeignete Vorrichtungen, z. B. Zugmesser in die Leitungen für die Schwefelkohlenstoffdämpfe einzuschalten. 10. Das in der Fabrik gewonnene Schwefelkohlenstoff ist stets unter Wasser oder mittel inerter Gase aufzubewahren, das die Entzündung verhindert und mit Schwefelkohlenstoff keine Verbindung eingeht. 11. Der Transport des Schwefelkohlenstoffs innerhalb der Fabrik hat in geschlossenen Leitungen durch Druck von Wasser oder einem indifferenten Gase oder durch natürliches Gefälle zu erfolgen. Der Transport durch Luftdruck ist unzulässig. 12. Zu Heizungsarbeiten, bei denen die Gefahr einer Entzündung von Schwefelkohlenstoff durch Funken vorliegt, dürfen keine Werkzeuge von Stahl oder Eisen verwendet werden. 13. Während des Betriebes dürfen Reinigungsarbeiten an den Retorten, der Kondensation und den Destillationsapparaten nur unter Aufsicht des Meisters oder Betriebsleiters ausgeführt werden. 14. Wenn größere Mengen von Schwefelkohlenstoff ausgetreten sind, ist dem Betriebsleiter oder dem Aufseher sofort Mitteilung zu erstatten. Die zur Beseitigung der Schwefelkohlenstoffs nötigen Aufräumungsarbeiten sind von mindestens zwei Arbeitern, welche sich gegenseitig zu kurzen Zwischenräumen ablösen, unter Benutzung von Rauchhelmen auszuführen. Der abgelöste Mann hat sich, sobald er abgelöst ist, von dem Arbeitsraum im Freien aufzuhalten und den anderen im Auge zu behalten. 15. Es dürfen nur männliche über 18 Jahre alte Arbeiter beschäftigt werden. 16. Es muß dafür gesorgt werden, daß während des Betriebes auch an der Nacht immer mindestens zwei Personen in der Fabrik anwesend sind.

II. Vorschriften für die zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff dienenden Gebäude mit Ausnahme der Reinigung. 17. Gebäude, welche zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff dienen — mit Ausnahme des Retortenhauses — müssen eine leichte, nicht brennbare Bedachung haben und kräftig durch Fenster und Durchzüge gelüftet werden. Ist sie müssen an entgegengesetzter Seite eine genügend große Anzahl im Fuß für Wandöffnungen erhalten. 19. Die Fensterfläche muß in diesen Gebäuden mindestens 1/5 der Fußbodenfläche betragen. Die Fenster müssen sich in diesem Umfang öffnen lassen. 20. Die Türen müssen nach außen anschlagen. 21. Möglichst dicht über dem Fußboden sind an einander entgegengesetzten Stellen ausreichende Lüftungsöffnungen anzubringen. 22. Direkte Feuerungen dürfen in diesen Gebäuden nicht vorhanden sein. Ihre Heizung darf nur durch heißes Wasser oder durch Dampf von nicht über 100° C. benutzt werden. Die Heizrohre sind so anzuordnen, daß auf sie kein Schwefelkohlenstoff auftropfen oder aufspritzen kann. 23. Ihre Beleuchtung muß durch elektrische Glühlampen erfolgen, ist nicht unbeweglich und so verlegt sein, daß jede zufällige Berührung und jede Funkenerzeugung ausgeschlossen ist. Die Glühkörper müssen eine geschlossene doppelte Hülse und einen Drahtschutzkorb haben. Die Vorrichtungen zum Ein- und Ausschalten müssen sich tunlichst außerhalb des Arbeitsraumes befinden. Die elektrischen Anlagen müssen dauernd überwacht werden. 24. Einrichtungen, welche zu elektrischen Funken Veranlassung geben könnten, auch schnellaufende Antriebe, sind in diesen Gebäuden zu vermeiden.

III. Grundsätze für das Retortenhaus und das Kondensationshaus. 25. Das Retortenhaus und der Feuerungsraum für die Retorten müssen von dem Kondensationshause durch dicht feuersichere Wände getrennt sein. In der Trennungswand dürfen nur die für die Rohrleitungen notwendigen Oeffnungen vorhanden sein. Diese Leitungen müssen möglichst dicht durch die Mauern geführt werden. Das Retortenhaus wird kräftig durch Fenster und Durchzüge gelüftet werden. 26. Die Beschickung der Retorten muß so eingerichtet sein, daß ein Entweichen von Gasen beim Nachfüllen ausgeschlossen ist. Beim Reinigen der Retorten ist dafür zu sorgen, daß die Arbeiter nicht durch entstehende Gase geschädigt werden. 27. Treten Verstopfungen auf, so ist die Weiterbeschickung sofort zu unterbrechen. 28. In der kalten Jahreszeit ist ein Einfrieren der zur Kondensation notwendigen Wassers zu verhüten.

IV. Behandlung der Abgase aus der Kondensation. 30. Die aus der Kondensation abgeleiteten Gase sind durch Bedeckung oder durch andere geeignete Mittel (z. B. durch Verbrennung) von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff soweit zu befreien, daß sie keine Belästigungen mehr verursachen können. Wenn die Gase verbrannt werden, sind vor ihrem Eintritt in die Feuerung zuverlässige Vorrichtungen zur Verhütung des Zurückschlagens von Flammen anzubringen. Die Verbrennungsgase sind in einen Schornstein zu leiten, dessen Höhe je nach der Lage der Fabrik vorgeschrieben werden muß, sie müssen vor ihrem Eintritt in den Schornstein weit mehr Sauerstoff enthalten, als 1 g SO_2 im Kubikmeter entspricht. Stellt sich heraus, daß die Abgase mehr Stoffe enthalten, so wird die nach ihrem Austritt aus dem Verbrennungsofen noch durch Kalkmilch zu leiten. Vor dem Eintritt der Gase in den Schornstein ist eine Einrichtung zur Entnahme der Gase anzubringen. b) Der Stoffgehalt ist mindestens wöchentlich einmal durch einen Angestellten der Fabrik zu ermitteln. Das Ergebnis ist in ein besonderes Buch einzutragen, welches dem zuständigen Gewerbeaufsichtsbeamten auf Wunsch auf dem Fabrikgrundstück vorzulegen ist. Auf diesem Verlangen hat die Fabrikleitung eine Untersuchung der Gase durch einen zuverlässigen Chemiker zu veranlassen und die zur Untersuchung notwendigen Hilfsmittel bereitzustellen.

V. Grundsätze für die Rektifikation. 33. Außerhalb der Rektifikation sind in die Dampfleitung ein Reduzierventil und ein Sicherheitsventil einzuschalten, welche verhindern, daß der Dampf in den Destillationsgefäßen mehr als zwei Atmosphären Überdruck erzeugt. 34. Sicherheitsventile der Rektifikatoren dürfen nicht in den Arbeitsraum, sondern müssen ins Freie ausblasen. Das Ausblaserohr ist mit einer Einrichtung zu versehen, welche bei einer Entzündung der Schwefelkohlenstoffdämpfe an der Luft ein Zurückschlagen der Flamme verhindert. 35. Das Oeffnen der Rektifikatoren darf erst erfolgen, nachdem sie durch Dampf so lange ausgeblasen sind, bis kein Schwefelkohlenstoff mehr entweicht. 36. Gase, welche sich in den Rektifikatoren nicht verdichten, sind nach den Vorschriften unter Nummer 30 zu behandeln. 37. Der fertig rektifizierte Schwefelkohlenstoff ist entweder durch geschlossene Leitungen in die Lagergefäße im Lagerhofe zu befördern. In die Arbeitsräume darf fertiger Schwefelkohlenstoff nicht gebracht werden. 38. Das Abziehen des Schwefelkohlenstoffs in Versandgefäße darf nur auf dem unter Nummer 34 geforderten Versandplatz erfolgen.

VI. Behandlung der festen Rückstände und Abwässer. 39. Die festen schwefelhaltigen Rückstände sind sofort in dicht gemauerten, gut abgedichteten Gruben oder anderen fest verschlossenen Sammelbehältern unterzubringen und, soweit sie sich

Digitized by Google

wieder in der Fabrikation Verwendung finden zu verbrennen. Die Verbrennungsgase sind dem Fabrikschornsteine zuzuführen. Rückstände, wie die noch Schwefel oder wasserlösliche Schwefelverbindungen enthalten, dürfen nicht eingegraben werden. Die Verunreinigung von Wasserläufen durch die Rückstände ist unzulässig. d) Flüssige unreine Abgänge wie Rückstände aus den Transportgefäßen, Absorptionsflüssigkeiten, dürfen nicht auf dem Fabrikgrundstücke versickern und dürfen erst nach sorgfältiger mechanischer und wenn nötig, auch chemischer Reinigung in Gewässer eingeleitet werden. Die Gewässer dürfen, wenn sie das Grundwasser verlassen, keine Schwefelverbindungen mehr enthalten. Vor dem Einlauf in Gewässer sind in den Abfußleitungen Revisionsschächte anzulegen. Schwefelkohlenstoffhaltige Abwässer dürfen auch nicht in die Kanalisationsleitungen abgeführt werden.

E. Lagerung. a) Die Lagerung von Schwefelkohlenstoff darf nur auf einem bestimmten Platze erfolgen, welcher von Feuerungen, offenen Flammen, Wohngebäuden und Nachbargrenzen wenigstens 10 m entfernt ist und nur zur Lagerung von Schwefelkohlenstoff benutzt wird. Auf diesem Lagerhofe sind die Lagergefäße entweder ganz unter Wasser zurückzuhalten oder es muß dafür Sorge getragen werden, daß der Schwefelkohlenstoff der Undichtigkeiten der Lagergefäße nicht aus dem Lagerhof ausfließen und nicht versickern kann, sondern in Gruben abläuft, welche so groß sind, daß sie den gesamten Vorrat von Schwefelkohlenstoff aufnehmen können und welche soviel Wasser enthalten, daß dieses den etwa einlaufenden Schwefelkohlenstoff genügend bedeckt. Es ist Sorge dafür zu tragen, daß das Wasser nicht gefriert. Wird auf dem Lagerhof in Gebäuden gelagert, so müssen die Lagergebäude massive Umfassungswände, feuersichere Bedachung, etwaige Beleuchtung durch Tageslicht und gute Ventilation erhalten und zwei gut gesonderte nach entgegengesetzten Seiten gelegene von innen leicht zu öffnende Ausgänge haben. Lagergebäude müssen von allen Feuerstellen wieder eine 10 m entfernt sein. b) Einrichtungen zur künstlichen Beleuchtung und Heizung müssen den Vorschriften unter Nummer 21 und 23 entsprechen. c) Die Lagergefäße und die Gefäße zum Transport von Schwefelkohlenstoff müssen den Vorschriften der Eisenbahnverkehrsordnung entsprechen.[1] Die Behälter sind höchstens bis zu ⅞ ihrer Inhalts (bei 15° Celsius) zu füllen, diese gut verschlossen zu halten und vor Sonne zu schützen. Der Transport der Behälter ist in möglichst erschütterungsfreier Weise zu bewerkstelligen. Die Transportgefäße müssen außen mit einer deutlichen Kennzeichnung ihres Inhalts und mit einem umlaufenden mindestens 10 cm breiten bei rotem Grunde versehen sein, der in dauerhafter Lack- oder Oelfarbe auf dem nicht die Abbröckelung erhaltenden Teile des Fudermantels dicht neben einem der Rollreifen anzubringen und dauernd deutlich erkennbar zu halten ist. 30. In allen Lagergefäßen muß der Schwefelkohlenstoff unter Wasser oder indifferenten Gasen liegen. 31. Lagergefäße, die mehr als 600 kg fassen können, müssen mit einer Vorrichtung versehen sein, welche bei etwaigem, durch Erwärmung von innen entstehenden Druck den Schwefelkohlenstoffdampfen Abzug zu Freie gewährt. Die Abzugsrohre müssen mit einer Vorrichtung versehen sein, welche verhindert, daß bei einer Entzündung von Schwefelkohlenstoffdämpfen Flammen in die Lagergefäße zurückschlagen. 32. Alle Lagergefäße müssen mit einer Vorrichtung zum Erkennen des Flüssigkeitsstandes versehen sein. Sind diese Vorrichtungen Glasgefäßstandanzeiger, so müssen sie den Vorschriften der Nr. 21 entsprechen. 33. Alle Behälter zum Aufbewahren und zum Transport von Schwefelkohlenstoff sind vor der Einwirkung der Sonnenstrahlen zu schützen. 34. Die zum sofortigen Versenden bestimmten Gefäße sind bis zur Verladung auf einem dicht bestimmten Platze zu lagern, daß bei einem Undichtwerden der Gefäße ein Versickern der Flüssigkeit in den Boden und ein Austreten über den Platz hinaus ausgeschlossen ist. Dieser Verladeplatz muß mindestens 10 m von allen deutungen, offenen Flammen, Wohngebäuden und Nachbargrenzen entfernt sein. 35. Vor dem Füllen von leeren Lagergefäßen mit Schwefelkohlenstoff ist die Luft aus den Gefäßen durch Wasser oder durch Gase zu vertreiben, die eine Entzündung verhindern und mit Schwefelkohlenstoff keine gefährliche Verbindung eingehen. 36. Das Entleeren der Lagergefäße durch Drücken mit Luft ist unzulässig. Das Abfüllen darf nicht in geschlossenen Räumen, sondern nur auf einem den Vorschriften unter Nummer 34 entsprechenden Platze und nur bei Tageslicht vorgenommen werden. Die Abfüllvorrichtungen sind mit dichtschließenden Hähnen auszurüsten, an denen zu erkennen ist, ob sie offen oder geschlossen sind. Alle Apparate, die ganz oder teilweise aus Metall bestehen, auch Trichter sind sicher d. h. den Vorschriften der Verbandes deutscher Elektrotechniker entsprechend, zu erden. Die Unterbrechung der geerdeten Metallrohre durch Gummi- oder Hanfschläuche ist unzulässig. 37. Lagerhof und Lagergebäude müssen mit Blitzschutzvorrichtungen nach Nummer 3 Absatz 1 versehen sein. Von einer Blitzschutzvorrichtung kann Abstand genommen werden, wenn im Freien gelagert wird und die Lagergefäße ganz unter Wasser liegen. 38. Die Lagerung von Schwefelkohlenstoff außerhalb von Fabriken, z. B. auf dem Lande oder in Handlungen, hat nach den Bestimmungen zu erfolgen, die in der Polizeiverordnung betreffend den Verkehr mit Mineralölen für Oele der Klasse I gegeben sind. Hierbei ist zu beachten, daß das Umfüllen von einem Gefäß in das andere nur dürfen unter Benutzung von Sicherheitslampen nach Davyschem System erfolgen darf, und daß der Schwefelkohlenstoff auch bei kleinen Mengen in den Lagergefäßen stets unter Wasser zu halten ist. Alle Behälter mit Schwefelkohlenstoff müssen eine deutliche Bezeichnung des Inhalts und die leicht lesbare und nicht verwischbare Aufschrift „Feuergefährlich" tragen.

C. Fabrikmäßige Verwendung. 39. In Betrieben, in denen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, ist besonderer Wert auf möglichst große Zufuhr frischer Luft zu legen. In geschlossenen Räumen ist zeitweilige Lüftung durch Fenster, Türen, Dachfenster oder Luftöffnungen oder dem äußeren Erdboden. Wenn es sich jedoch ermöglichen läßt, ist es wünschenswert, die Arbeitsräume in offenen Schuppen ohne Türen und Fenster und mit nur leichter Bedachung anzuordnen. 40. Liegen die Räume in denen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, innerhalb von Wohngebäuden, so sind die Schwefelkohlenstoffbetriebe möglichst in das Erdgeschoß zu verlegen. Die Ausgänge aus diesen Arbeitsräumen müssen möglichst ins Freie führen. Ist die Unterbringung dieser Betriebe im Erdgeschoß nicht möglich, so sind sie im obersten Geschoß der Gebäude unterzubringen. Die Ausgänge müssen dann entweder nach Treppen, die ins Freie führen, gelegen und mit den Treppen unmittelbar verbunden sind, oder in massiven Treppenhäusern führen, welche weder Wohnungen und erst nicht mit anderen Betrieben nicht in Verbindung stehen. 41. Die jenigen Arbeitsräume, in denen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, müssen von allen Räumen, die mit Feuerungen und anderen Flammen versehen sind, oder in denen elektrische Funken entstehen können, sowie von feuergefährlichen Betrieben durch dicht feuersichere Wände ohne Öffnungen abgetrennt sein. Müssen durch diese Wände Transmissionswellen hindurchgeführt werden, so sind diese an den Durchgangsstellen gut abzudichten. Alle in den Betriebsräumen befindlichen Transmissionswellen, Lager und Maschinenteile, die und bei mangelhafter Schmierung gefährliche Warmen dämmen, sind dauernd gut geschmiert zu erhalten. 42. Die Bestimmungen unter Nr. 2 bis 12, 14 bis 16, 18 bis 24, 31 bis 37 und 49 bis 54 finden auf gewerbliche Anlagen, welche Schwefelkohlenstoff technisch verwenden, Anwendung. Auch die Bestimmungen unter Nummer 1 jedoch nur, wenn es sich um Betriebe handelt, welche große Mengen von Schwefelkohlenstoff verwenden, und wenn die Verwendung in besonderen Gebäuden erfolgt. Welche der Bestimmungen über „Blitzschutz" (Nr. 4) zu verlangen sein werden, wird sich nach der Art der Betriebe richten müssen. Eine deutliche Unterscheidung der Schwefelkohlenstoff-Arbeiter ist in den nach § 16 der Gewerbe-Ordnung genehmigungspflichtigen Anlagen durch die Genehmigungsurkunde zu fordern. 43. Der Schwefelkohlenstoff ist, wo dies möglich ist, nur in geschlossenen Apparaten zu verarbeiten und nur durch geschlossene Leitungen in diese einzuführen. Alle Vorratsgefäße müssen außerhalb der Arbeitsräume möglichst im Freien aufgestellt werden. Bei der Aufstellung sind die Bestimmungen unter Nummer 4 letzter Absatz zu beachten. Die Bestimmungen unter Nummer 4 gelten nicht für Betriebe, in welchen der Schwefelkohlenstoff durch geschlossene Leitungen in Apparate eingeführt wird, in denen er einer Behandlung unterworfen wird, die ihm eine gefährlichen Eigenschaften wegnimmt. 44. Die Räume in denen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, müssen, wenn die natürliche Lüftung nicht genügt, durch mechanische Ventilationseinrichtungen wirksam entlüftet werden. Ebenso müssen beim Ausfüllen aus Apparaten oder bei der Weiterverarbeitung von Fabrikationsprodukten etwa noch entweichende schädliche Gase durch geeignete Ventilationseinrichtungen wirksam abgesaugt werden. 45. Abgase dürfen nicht in die Arbeitsräume dringen. Sie sind entweder durch Kondensation oder Absorption oder Verbrennung unschädlich zu machen. Die dazu nötigen Vorrichtungen sind nicht in den Arbeitsräumen, sondern möglichst im Freien aufzustellen. 46. Für diejenigen Anlagen, in denen Schwefelkohlenstoff zur Vulkanisierung von Gummiwaren verwendet wird, gelten außerdem die Bestimmungen der Bekanntmachung des Reichskanzlers betreffend die Einrichtung und den Betrieb gewerblicher Anlagen zur Vulkanisierung von Gummiwaren, vom 1. März 1902 (RGBl. S. 49).

[1] In Betracht kommen gegenwärtig folgende Vorschriften: Zur Verpackung sind starke, dichte, sicher verschlossene Gefäße aus Glas, Ton (Steinzeug oder dergleichen) oder Metalle zu verwenden. Gefäße aus Glas oder Ton sowie Blechgefäße sind einzeln oder zu mehreren unter Verwendung geeigneter Verpackungsstoffe in starken Untergefäße (Wanden- und Metallkörbe, Kabel und Kisten) bei einzelnen Untergefäße (zusammenhängende Kisten) zu setzen mit guten Handhaben versehen sein. Offene Untergefäße müssen eine Schutzdecke haben, die wenn sie aus Holz, Stroh, Schilf oder Ähnlichen leichten Stoffen besteht, mit Leim- oder Kalkmilch oder dergleichen unter Zusatz von Wasserglas getränkt ist. Blech- oder andere Metallgefäße dürfen nur bis zu neun Zehntel (bei 15 Grad) gefüllt werden. Jedes Versandstück muß mit einer Umgrenze die deutliche, gedruckte Aufschrift „Gefahrgefährlich" tragen. Körbe und Kabel mit Glasballons müssen ferner mit der deutlichen Aufschrift „Vorsichtig" versehen sein. Sie dürfen nicht auf Karren gefahren, auch nicht auf der Schulter oder dem Rücken getragen werden.

Digitized by Google

Personalnotizen.

Dr. Friedrich Lehner in Zürich ist in seinem Sommersitz in Meilen am schönen Züricher See am 11. Juni nach einer langen Krankheit sanft entschlafen. Der Name dieses Mannes wird im alle Zeiten in der Geschichte der Erfindungen einen bedeutenden und ehrenden Platz einnehmen, denn unter den vielen, die auch dasselbe Ziel strebten, waren er und der bekannte französische Graf Chardonnet zu jener Zeit die einzigen, die den Gedanken, Seide auf künstlichem Wege herzustellen, praktisch zu verwerten vermochten. Von Beruf Chemiker in Augsburg, ergab sich Dr. Lehner mit eiserner Energie dem Studium, sich erlitt gesteckten Zieles trotz Mißerfolg, keine Enttäuschung, in denen es ihm zeitweilig nicht fehlte, konnten ihn dabei abschrecken, bis er so dann im Jahre 1884 wagen konnte, mit einigen Freunden eine kleine Versuchsfabrik in Oberhausen, in der Nähe Zürichs, zu errichten. — Was das hier erzielte Produkt anfänglich auch noch mit Mängeln behaftet zu sein schien, doch dessen schon erkennen, daß hier etwas ganz Großes im Werden begriffen sei. Eine gleichzeitig von einer anderen Gruppe ins Leben gerufene Gesellschaft, künstliche Seide nach dem System des schon genannten französischen Grafen Chardonnet herzustellen, hatte ebenfalls in der Nähe von Zürich, in dem Orte Spreitenbach, eine Fabrik errichtet und wenn auch auf einem anderen Wege gelang es auch dieser ein brauchbares Fabrikat herzustellen, und schon gewann es den Anschein, als wollten die beiden Gesellschaften sich als friedliche Brüder gegenüber stehen, worunter das junge Kunstprodukt natürlich zu leiden gehabt hätte. Es fand sich jedoch eine Gesellschaft, welche die in den Unternehmungen in eine einzige unter dem Namen der Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. Frankfurt a. M. vereinigte, zu deren technischen Leiter Dr. Friedrich Lehner berufen wurde. Seiner rastlosen Tätigkeit ist es auch mit zu verdanken, wenn die Gesellschaft vom ersten Jahre an geradezu beispiellos emporblühte bis zu dem Augenblick, wo Fusionen eintraten, die außerhalb der Möglichkeit lagen, dieselben selbst mit aller Intelligenz, mit allem Fleiß und aller Arbeit zu überwinden. Mußte Dr. Lehner somit auch erkrankten Herzens darauf verzichten, das von ihm erfundene Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide unter seinen Komponen er war zu darum doch nicht der Mann, sich entmutigt von weiterem Schaffen zurückzuziehen und mit Begeisterung griff er an auf neuen Wegen neue Verfahren mit zuarbeiten, in denen Aufnahme sich die Vereinigten Kunstseide-Fabriken auf bekannten Gründen gezwungen haben. — Zu seinem Schmerz setzte aber sein vermindertes körperliches Wohlbefinden bald darauf seiner direkten Mitarbeit ein Ziel und Dr. Lehner sah sich im Jahre 1911 gezwungen, den Aufsichtsrat zu bitten, ihn seines Postens als technischer Leiter der Vereinigten Kunstseide-Fabriken zu entheben. In Anerkennung seiner treuen, langjährigen Arbeit in der Gesellschaft sein großen Verdienste um dieselbe und um sich den bewährten Rat dieses Mannes zu erhalten, schlug dieser der Centralverwaltung vor, aus Dr. Lehner als Mitglied in den Aufsichtsrat zu wählen, welchem Vorschlag die Generalversammlung auch einstimmig Folge gab. So suchte letzterer Dr. Lehner in dieser Stellung seinem Lebenswerk immer noch mit Rat und Tat beizustehen, bis der Tod ihn abberief. Das Werk, das seinem Erfindergeist die Existenz verdankt, wird das Denkmal ehren, die diesem Manne der bei dem Hohen, das er gab, doch allezeit bescheiden in der Stille zu erhalten sich bemühte, gebührt.

Dr. Hermann Graf Luxburg, Geschäftsführer der Internationalen Zellulosewerke-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin, ist am 26. Mai d. Js. verstorben.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

61 L. 30438. Verfahren, aus Schichten, Massen oder Fäden aus ungereinigten oder gereinigten Viskosen (Zellulosexanthogenat) weich, geschmeidig und elastisch zu machen. — Dr. Leon Lilienfeld in Wien. — 1. VI. 11.

12o G. 35767. Verfahren zur Ueberführung des aus natürlichen Ausgangsmaterialien stammenden Kohlenstoffes in eine zur Polymerisierung geeignete Form. — Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich. — 28. XII. 11.

39b. St. 13061. Verfahren zur Herstellung plastischer oder elastischer Massen. — Zus. zu Anm. St. 8181. — Julius Stockhausen in Crefeld. — 22. XII. 10.

75a. E. 13600. Verfahren zum Verbrennen von Gelatinegarnen und dergl. in die Verstäberei. — Kuch & Lichtenstein in Offenbach (M.). — 18. XII. 11.

78c. Sch. 40326. Verfahren zur Mattierung von Lack- und sonstigen mittels Anstreichmassen erzeugten Ueberzügen auf Gegenständen und Stoffen aller Art. — Gustav Schmidt in Dresden. — 2. I. 12.

28a. W. 36061. Verfahren zum Wasserdichtmachen von Chromsohlleder durch Erwärmen mit Fetten. — A. Wiegand in Kaiserswerth (Holl.). — 15. XI. 10.

29b. E. 13462. Verfahren zur Darstellung von gefärbten Zellulosehalbfabrikaten. — B. Berzykowski in Charlottenburg. — 12. VI. 11.

29b. V. 10383. Verfahren zur Herstellung von Textil- und anderen Fäden, Bändern, Filmen usw. aus Viskose. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., in Elberfeld. — 15. IX. 11.

8h. T. 11396. Herstellung von Dauerwäschen durch Imprägnierung mit wasserbeständigen Nitrozellulose enthaltenden Massen. — Julius Thalmann in Hannover. — 12. VIII. 09.

12d. M. 14791. Vorrichtung zum Abscheiden von Zellstoff aus Zellstoffkochlaugen. — A. Mähsling in Stockholm. 9. VI. 11.

12o. H. 53315. Herstellung von Hydroxylaldehyden. — Dr. Rud. Hirschberg in Charlottenburg. — 16. II. 11.

29a. L. 32273. Verfahren und Spinndüsen zum Spinnen von künstlichen Seiden und zum Überziehen von natürlichen Seiden und Textilfasern überhaupt, bei welcher das Fadenin die Luft austritt. Zus. z. Pat. 241911. — Leonard Lumiere-Paris. — 31. VIII. 10.

29b. C. 24719. Verfahren zur Fällung von Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak mittels Aetzalkalien. — Compagnie Française de des Applications de la Cellulose, Paris. — 31. V. 11.

29b. S. 34432. Verfahren zur Regenerierung von Nitrozellulosefällungen, welche Zellulosederivate als Gelatine enthalten. — La Soie Artificielle Société Anonyme Française, Paris. — 9. I. 12.

30h. D. 28500. Verfahren zur Herstellung von Hautersatzstoffen. — Chemische Zellulosefabrik G. m. b. H., Lank a. Rh. — 3. VII. 11.

39b. P. 16639. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kohlenstoffen und einem geschmeidigmachenden Mittel, wie beispielsweise Glyzerin. — Wladimir Filmatov, Zöllnhausen bei Stuttgart. — 6. IX. 09.

55b. K. 43774. Verfahren zur Gewinnung von Zellulose aus Stroh und anderen Faserpflanzen nach dem Natron- oder Sulfatverfahren. — Theodor Kahrel in Neustadt i. Westpr. — 29. IX. 10.

Erteilungen.

22g. 246101. Darstellung zäher, indentichenden, klebriger Massen aus Harzen oder harzartigen Produkten für die Asphaltindustrie. — J. Gnepper u. Dr. D. Gulgen in Obertürkheim. — 1. IX. 11.

29b. 217418. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kunstfadenbändern mit einer oder mehreren Kernen. — Dr. J. C. Hartogs in Amsterdam. — 13. VII. 12.

29b. 217504. Verfahren zum Bleichen ungarnierten und verarbeiteten Jute-, Flachs-, Hanf-, Ramie- u. dgl. Fasern. — Richard Schirmacher in Saarlouis. — 30. XI. 10.

30h. 247681. Verfahren zum Färben von Hautersatzmassen mittels Durchpressens von Flüssigkeit von der Hornhaut durchtränkten Leder. — Josef Pittler in Kassa (Ungarn). — 4. III. 10.

bk. 248797. Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffen, Leinen und zum Überziehen von Faserstoffen mit klebstoffhaltigen unter Verwendung polymerisierter Kohlenwasserstoffe. Zus. z. Pat. 228111. — Otto Wernicke, Dresden. — 15. XI. 10.

12o. 248038. Verfahren zur Darstellung von Rhythmen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 16. IV. 11.

22g. 210[illegible]9. Chemisch indifferente Anstriche und Imprägnierungsmittel. — C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. — 23. VIII. 10.

22g. 248703. Verfahren zur Herstellung von Emaillenpapieren aus Asphalt, Steinkohlenteerpech, Petroleumpech und ähnlichen Stoffen oder Gemischen dieser Stoffe. Zus. z. Pat. 216084. — Dr. Reinhold Weißbrodt, Charlottenburg. — 17. III. 10.

7d. 248721. Verfahren zur Herstellung hingestreuter Ornamente unter Verwendung von aus Wachs, Hautwachs, u. dgl. hergestellten Formen. — Wilh. Gumpel, Berlin. — 2. VI. 11.

bn. 216946. Verfahren zur Herstellung von Fäden mit Metallglanz oder Metallfäden bzw. -streifen mit einem Überzug aus Zelluloseacetat. Zus. z. Pat. 243068. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 14. V. 09.

Gebrauchsmuster.

39a. M. 7210. Vulkanisierapparat. — G. L. Panas in Wien. — 11. II. 12.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. Richard Kanitz in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Gustav Lauer's Enkel, Inh. Rudolf Lauer, in München.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Gutta-percha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Franz J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berené (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Darmstadt), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brunnet (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Dimmer (Graz), Dozent Dr. Karl Dietrich (Hirschberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Leitender Reg.-Baumeister M. Gerstmayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Mannheim), Chefchemiker H. Jentgen (Pontowski-Prussag), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Rieb (Pest), Architekt D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hirsau), Professor Dr. Carl G. Schmalhe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Sévera (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hamm), Oberbaurat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.)

und anderen Sachverständigen herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

15. Juli 1912 | [illegible] | 2. Jahrgang Nr. 14

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Die Nitro-Kunstseide.

Von Ingenieur-Chemiker W. Mitschelling.

Die durch die Struktur der Seidenfaser bedingte eigenartige Glanzwirkung gegenüber der Hauptveranlassung, eine vegetabilische Faser an dem menschlichen Gespinst einigermaßen nahekommende Produkte künstlich herzustellen. Bevor ich also auf das eigentliche Thema eingehen werde, behandle ich zunächst die Werdegang der Naturseide. Unter Seide im allgemeinen versteht man das Sekret der Raupen bestimmter Arten Schmetterlinge. Bei der Abschneidung dieses Sekretes wird am Ende des Faserstoffes in einer wässrigen, viskosen, eine Proteinen angehörende Masse umgewandelt, die an der Luft zu einem indifferenten Gebilde erstarrt. Es findet folgender Vorgang statt. Am Kopfe der Raupe befinden sich zwei Drüsen, aus denen je ein Faden abgesondert wird; diese beiden Fäden gelangen nun in einen gemeinsamen Ausführungsgang und verlaufen hier parallel nebeneinander. Ein zweites Paar Drüsen erzeugen den Schleim, der Serizin, das beide Fäden zusammenklebt und sie gleichzeitig mit einer mehr oder weniger dicken Schlammschicht überzieht. Die Schlammschicht der Fäden ist hornartig, aber wasserlöslich. Ich erwähne dieses, um zu zeigen, die Herstellung von Kunstseide aus Nitrozellulose zu kommen, denn was wir heute in der Natur vorfinden, haben wir künstlich in den Nitrozellulosenhydrofabriken nachgeahmt.

Der Bedarf an Seide, und vor allem einer billigeren Seide ist so gestiegen, daß die Naturseide nicht mehr ausreicht. Die Bevölkerung wird von Tag zu Tag anspruchsvoller, und die Mode verlangt Gebilde für das Auge, die einem ähnlichen Wechsel unterworfen sind. Durch das schlechte Gedeihen des Maulbeerbaumes in Italien, Kleinasien, die Seidenraupe schon seit einigen Jahren — Man hat nun versucht, eine geeignete dem Serizin ähnliche Flüssigkeit zu erzeugen, die, durch geeignete Mittel nach dem Durchspinnen durch feine Oeffnungen erstarrt. Wenn auch eine der Seide nahekommende Masse gewonnen wurde, so müßte doch der Faser durch geeignete Behandlung der Spinngänge erhalten werden. Die Chardonnet, die Vivi- und Lehner benutzen die Eigenschaft des Kollodiums einer Lösung von Zellulose-Nitrat in Aether-Alkohol in einem entsprechenden Erstarrungsmittel oder an der Luft, durch eine Kapillare gepreßt, fest zu machen als Grundlage. Der Gehalt an Nitrogruppen wird auf chemischem Wege reduziert. Die erste Kunstseide wurde im Jahre 1885 nach den Verfahren von der Chardonnet (D. R. P. 38 368, 46 125, 81 599) fabrikmäßig hergestellt.

Die Kunstseidenfabrikation. Zur Herstellung von Nitroseide kann man jede vegetabilische Faser benutzen, wenn sie vorher genügend präpariert wird. In der Praxis wendet man jedoch nur Baumwolle als Ausgangsmaterial an, weil jede andere Faser durch Harze und Oele zu stark verunreinigt ist und die Reinigung anderer Fasern im Vergleich zur Baumwolle eine wesentlich komplizierter und vor allem kostspieliger ist. Welche Arten der Baumwolle wohl am geeignetsten sein dürften, dieses zu beantworten ist sehr schwer, meistens es darauf ankommt, was man arbeitet.

Ich habe mit den verschiedensten Arten gearbeitet und fand, daß jede Art nach einer besonderen Vorschrift, die nur durch andauernde Ausprobierens festgestellt werden kann, verarbeitet werden muß, um zu gleicher Resultat zu erzielen. Recht große Abweichungen in der Verarbeitung habe ich zwischen den ägyptischen und amerikanischen Baumwollen gefunden. Und ich muß sagen, daß nach den Resultaten meiner neuesten Versuche die russische Baumwolle als Ausgangsmaterial für die Fabrikation am geeignetsten erscheint, erstens weil die Faser sehr gleichmäßig ist, und zweitens, weil sie sich weit besser nitrieren läßt. Natürlich wird eine Kunstseidenfabrik nie ausschließlich Wolle schließlich behandeln. Im großen habe ich mit amerikanischer Baumwolle gearbeitet (Gossypium arboreum und Gossypium herbaceum).

Bevor die Baumwolle für die Kunstseidefabrikation verwendet werden kann, muß sie gut entfettet und gebleicht werden, der Reinheitsgrad muß ein äußerst großer sein, die geringen Mengen Harz oder Oel für die Fabrikation äußerst schädlich sind.

Über die Reinigung der Baumwolle will ich an

Digitized by Google

dieser Stelle nicht sprechen, da alle Kunstseidefabriken schon reine Wolle beziehen.

Die Nitro-Seidefabrikation zerfällt in folgende Unterabteilungen: 1. Zerreißen der Baumwolle, 2. Trocknen der Baumwolle, 3. Nitrieren der Baumwolle, 4. Auflösen der Nitrozellulose, 5. Verspinnen des Kolloidium, 6. Denitrieren der Kolloidiumseide, 7. Bleichen der Kunstseide, 8. Trocknen der Kunstseide.

1. Das Entwässern und Zerreißen der Baumwolle: Ich nehme die beiden Operationen zusammen, weil sie in einem Raum ausgeführt werden können. In diesem Raum befindet sich ein Reißwolf, der aus einer wagerechten hölzernen von 750—1000 mm Drehmesser und 0,5—1,5 m langen Trommel besteht, welche an dem Umfange mit Reihen prismenförmiger stählerner Spitzen oder Zähnen 35—50 mm lang besetzt ist. Unter der Trommel ist der Boden durch eine Horde, unter der Trommel durch ein Sieb abgeschlossen. Auf der einen Seite befindet sich die Spinnvorrichtung, bestehend aus dem Zuführtisch (Vorlagetisch) und den Speisewalzen, welche die Wolle den Zähnen zuschiebt, auf der anderen Seite wird die zerzupfte Wolle herausgeworfen. Die so zerzupfte Wolle muß nun recht gut 2 getrocknet werden und dann dient ein Trockenschrank mit Etagen, erwärmt durch trockene heiße Luft, oder überhitzten Dampf. Die Temperatur in einem Trockenschrank muß zirka 90° C sein, darf 110° C nicht übersteigen; der Raum muß sehr trocken gehalten werden, da die Wolle sehr leicht Feuchtigkeit wieder anzieht; die trockene Wolle nach der Abkühlung sofort in Holzkästen eingewogen und möglichst sofort nitriert werden. Man trocknet gewöhnlich nur soviel, wie auf einmal verwendet werden kann, da zur Aufbewahrung von trockener Wolle hermetische Anlagen notwendig sein würden, die somit vollkommen vermieden werden können, allerdings muß dann darauf geachtet werden, daß nur immer frisch getrocknete Wolle in das Nitrierhaus kommen, da schon 1% Feuchtigkeit die Zusammensetzung der Mischsäure ändern würde.

3. Das Nitrieren der Baumwolle: Die Bildung der Nitrate ist eine Folge der Substitution von Wasserstoffatomen durch die sogenannte — ONO_2-Gruppe, wobei Wasser gebildet wird. Je nach der Anzahl der substituierten Wasserstoffatome unterscheidet man verschiedene Nitrate. Das Nitrierhaus besteht aus zwei Abteilungen, dem Säurehaus und dem eigentlichen Nitrierhause. In dem Säurehause ist noch ein Keller geschoß, in dem 2—3 große dickwandige Kessel parallel nebeneinander liegen und zur Aufnahme von Mischsäure dienen, ferner 2—3 stehende Kessel ebenfalls aus Eisenblech, die zu das Fertigstellen, in denen die Säure nach der Analyse gemischt wird, ferner kommt noch je ein Mischapparat für Salpetersäure und Schwefelsäure dazu, zuletzt die Reservoire für die einzelnen Säuren. Zur Beförderung der Säuren in das Gebäude, dient ein Laufkrahn. Die Apparate sind so angeordnet, daß die Sammelbassins für Schwefel- und Salpetersäure am höchsten stehen, die Kessel zur Aufnahme der fertigen Mischsäure im Souterrain, damit durch den natürlichen Druck eine Füllung der Reihe nach vor sich gehen kann. Im Souterrain steht noch eine Handpumpe zur Beförderung der Mischsäure in das Vorwärmerin. Alle Armaturen müssen aus Eisen und die Hähne aus Ton. Dichtungen aus dünnerem Bleiblech, ferner mit guter säurefester Farbe überstrichen sein. Bei der ersten Füllung der Säuren verwendet man am zweckmäßigsten nach einer Analyse verdünnte Säuren, wenn man nicht vorzieht fertige Mischsäure zu beziehen, die man selbst korrigiert, da es immerhin gar nicht zu empfehlen ist, im Souterrain mit Wasser zu panschen. Hat man schon Abfallsäure, so geht das Auffrischen leicht vor sich, da nach dem Wassergehalt der Abfallsäure nur Schwefelsäure oder Salpetersäure, nie aber Wasser zugesetzt werden. Wenn wirklich man dem konzentrierten Säuregemisch Wasser zugeben, so kann sich die Salpetersäure leicht zersetzen, wobei die Temperatur stark erhöht wird. Es ist mir selbst in der Praxis passiert, daß auch bei noch so sorgfältigem Arbeiten und langsamem Mischen eine Zersetzung eingetreten ist, was sich durch Auftreten gesundheitsschädlicher nitroser Dämpfe von Untersalpetersäure (es gehören zum Mischen von Wasser und konzentrierten Säuren besondere Apparate) bemerkbar macht. Ist so eine Zersetzung einmal eingeleitet, dann muß man das Säuregemisch dem Schicksal überlassen, denn so lange die Zersetzung nicht beendigt ist, kann man überhaupt nichts unternehmen, ebenso gibt es kein Mittel diesen Vorgang zu unterbrechen, das heißt, wenn man nicht auf Kosten der Säure und der Apparatur lebensmüdigkeit will, denn bekanntlich löst verdünnte Säure (da die galvanische Kette durch Wasser geschlossen wird) das Metall auf. — Nachdem nun die Säure richtig gemischt und durch die Analyse die Richtigkeit der Säure bestätigt worden ist, wird sie bis in den Vorwärmer der eigentlichen Nitrierhauses gepumpt. Bevor ich den Vorgang weiter verfolge, muß ich erst das Nitrierhaus beschreiben.

Das Nitrierhaus: Vor allen Dingen muß das innere Gebäude so beschaffen sein, daß Säuredämpfe das Gebäude selbst nicht angreifen. Man streicht die Wände und die Decke mit guter säurefester Farbe, sorgt für gute Abzüge, die in einem Kondensturm münden. Den Fußboden belegt man mit salzglasierten Tonfließen mit Rinnen versehen, damit die eventuell abfließende Säure den Arbeitern nicht die Fußbekleidung verbrennt. Die Senkelstangen sind wie im Säurehause aus Blei oder aus reinem Aluminium, dann neuerdings kann man ja das Aluminium auch loten. In der Mitte des Hauses werden parallel zwei Reihen Nitrierbottiche eingestellt, die zirka 35—40 Liter Flüssigkeit fassen. Die Bottiche sind aus Ton und hängen in je einem eisernen Ring, der in Zapfen drehbar ist, damit man die fertige Nitrozellulose leicht und schnell ausschütten und dann zentrifugieren kann. Jeder Tonbottich ist noch mit einem Ablaßhahn versehen, damit man nach Beendigung der Nitrierung die Abfallsäure ablassen und durch eine besondere Leitung ins Säurehaus zum Auffrischen zurückbefördern kann. Ueber jedem Bottich ist ein guter Abzug, damit die auftretenden Dämpfe den Arbeitern nicht allzu lästig sind. Während der Nitrierung werden die Bottiche mit Glasplatten, in denen ein Loch oder ein Ausschnitt für das Thermometer vorgesehen ist, bedeckt. Außerdem befinden sich in diesem Raum noch einige Zentrifugen, die ebenfalls mit Dunstabzügen versehen sind.

An dieser Stelle will ich noch bemerken, daß man auch an Stelle der Tonbottiche direkt in dazu hergestellten Zentrifugen nitrieren kann, somit ein Ueberführen der Nitrozellulose wegbleibt und ferner daß nach Beendigung des Prozesses die Abfallsäure gleich abzentrifugiert werden kann. Gewiß dürfte auch diese Vorrichtung ihre Vorteile haben, allein bin ich überzeugt, daß nicht wie 4 kg auf einmal in einem Gefäß nicht nitriert werden dürfen, und um soviel kleine Zentrifugen aufzustellen (denn so eine Batterie umfaßt 20—30 Bottiche à 4 kg = 80 resp. 120 kg Nitrozellulose pro Charge) braucht man unterseits sehr viel Raum, andererseits wird die Anlage dadurch nur komplizierter und teuer, abgesehen davon daß man mit dauernden knotenpieligen Reparaturen zu rechnen hat. Die Tonbottiche arbeiten sicher, sind leicht reinhalten, und können leicht durch einen anderen ersetzt werden, außerdem werden sie überhaupt nicht angegriffen.

Digitized by Google

Ueber die Zentrifugen ist eine Tonleitung mit großem Durchmesser zum Ableiten der geschleuderten Nitrozellulose in das Waschhaus angebracht. Man wendet auch Schneckentransporteure an, was aber absolut nicht zu empfehlen sein dürfte, denn die Nitrozellulose muß möglichst schnell unter Wasser kommen, da sie sonst in Licht in die Derivate der Zellulosenitrate zerzetzt wird, und eventuell auch verbrennen kann. Zuletzt hat das Nitrierhaus noch ein hochstehendes Bassin mit Blei oder Aluminium ausgelegt und eine Heizanlage versehen zum Vorwärmen der Mischsäure. Es ist immer empfehlenswert, die Apparate für das Nitrierhaus so einfach wie möglich zu wählen, da Reparaturen immer vorkommen. Aus diesem Grunde ist es sehr ratsam, eine doppelte Nitrierhausanlage vorzusehen, damit Betriebsstörungen nicht eintreten können.

Zusammensetzung des Nitriersäure: Was die Säure selbst anbelangt, so muß mit Monohydrat gearbeitet werden. Es ist nun schwer zu sagen, ob Kontaktsäure oder Kammersäure vorzuziehen ist. Das Monohydrat der Kontaktsäure verseift sich leicht und die schweflige Säure wirkt oxydierend, während die Kontaktsäure sonst sehr rein ist. Die Kammersäure ist immer bleihaltig und macht das Kollodium trübe, überhaupt ist das schwefelsaure Blei ein recht lustiger Geselle bei der Fabrikation. Was die Salpetersäure anbetrifft, so soll sie eben und salzsäurefrei sein, das unvermeidliche Auftreten von Untersalpetersäure beim Monohydrat kann gedulden werden, darf aber 1% nicht übersteigen und muß bei der Berechnung der Mischsäure mit berücksichtigt werden.

Vor allem müssen einwandfreie Analysen der Säuren vorliegen, um gleichmäßig zu arbeiten.

Aus meinen vielen Versuchen gebe ich nur einige für die Fabrikation geeignete Zusammensetzungen der Mischsäure an:

1	63,92% H_2SO_4		
	19,56% HNO_3	40—42° C	2 h. nitriert
	17,12% H_2O		
2	62,02% H_2SO_4		
	19,64% HNO_3	40—42° C	2 h. nitriert.
	18,32% H_2O		
3	61,04% H_2SO_4		
	20,00% HNO_3	40—42° C	1 6 h. nitriert
	18,96% H_2O		
4	62,05% H_2SO_4		
	20,42% HNO_3	45—46° C	1 4 h. nitriert
	17,50% H_2O		

Diese Zusammensetzungen der Mischsäure erzeugten die besten Nitrierungen. Die Säure wird auf 37° C in der oben erwähnten Vorwärmevorrichtung vorgewärmt, die Batterie damit gefüllt und die abgewogene bestimmte Menge Baumwolle langsam eingegeben. 10 g Baumwolle auf 300 g Mischsäure. Durch die Reaktion der Säure auf die Baumwolle tritt sofort eine Temperaturerhöhung auf 43—44° C ein, die aber ebenso rasch auf 40—42° C fällt und sich dann 2 h lang hält.

Ich erwähnte oben, daß die Baumwolle nur bei höchstens 100° C getrocknet werden darf. Chardonnet behauptet, daß 100° C absolut nicht genüge, sondern daß die Reinheit und Löslichkeit des Produktes dadurch beeinflußt würde. D. R. P. 64031 (30. 10. 91). Sein Verfahren wird dadurch gekennzeichnet, daß er die Baumwolle im trockenen Luftstrom von 150—170° C trocknet und behaupten will, daß dadurch die im Kunstseidenen Bestandteile der Baumwolle zerfallen. Meiner Ansicht nach werden die inkrustierenden Bestandteile ebenso mit nitriert und beeinflussen die Reinheit und Löslichkeit nicht im geringsten, daher genügt auch 100° C vollkommen, um schon nur das Wasser zu entfernen. — Die Angaben der Mischsäurezusammensetzung mögen genügen, um dem Fachmann ein Bild zu geben, in welchen Verhältnissen Säure und Wassergehalt stehen müssen. Man soll also nicht bei zu hohen Temperaturen arbeiten, da die aktive Tätigkeit der Salpetersäure dadurch beeinflußt wird.

Chemischer Vorgang bei dem Nitrierprozeß. Die Schwefelsäure wirkt wasserentziehend, wodurch die Salpetersäure verstärkt wird. Es läßt sich so erklären, daß die Schwefelsäure zuerst sulfoester wirkt, und dann die schwefelhaltigen Produkte nitriert werden. Nach der Theorie von Saposchnikoff gibt es ein dreifaches System, er formuliert den Vorgang folgendermaßen:

$$HNO_3 \cdot mH_2O + H_2SO_4 \cdot nH_2O \rightleftharpoons HNO_3 (m-n)\ H_2O + H_2SO_4 \cdot nH_2O$$

Meiner Ansicht nach ist der Vorgang überhaupt nicht so kompliziert, denn Salpetersäure und Schwefelsäure lassen sich miteinander ohne chemische Umsetzung mischen, jedoch bindet das Wasser stärker als die Salpetersäure und geht folgender Prozeß vor sich: Zuerst bindet die Schwefelsäure zweimal Wasser aus der $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (denn die Salpetersäure hat zwei Hydrate $HNO_3 \cdot 3H_2O$ und $HNO_3 \cdot H_2O$) die in HNO_3 und Wasser übergeht, denn das zweite Hydrat $HNO_3 \cdot H_2O$ ist nur in fester Form bei —41° C existenzfähig.

Die Nitrozellulose bildet sich aus $C_6H_{10}O_5$ und $HO \cdot NO_2$ unter Abgabe von H_2O. Die Bildung kann auf verschiedene Weise vor sich gehen: 1. Es verbindet sich OH der HNO_3 mit der $C_6H_{10}O_5$ und der Rest der Salpetersäure NO_2 tritt an Stelle des ausgeschiedenen H in die Zellulose.

2. Es verbindet sich umgekehrt nur das H des Hydroxyls der Salpetersäure mit einem Hydroxyl der Zellulose zu H_2O und der Rest der Zellulose tritt an Stelle des Wasserstoffs in die Salpetersäure. Also:

1. $C_6H_{10}O_5 + n\,HO \cdot NO_2 = C_6H_{10} - n(HO_2)\,n_5 - + n\,H_2O$

2. $C_6H_{10}O_5 + n\,HO \cdot NO_2 = C_6H_{10} - nO_2 - n(O - NO_2)\,n + n\,H_2O$

Ich erwähnte schon zu Anfang, daß verschiedene Nitrozellulose Derivate bei ungleichmäßigen Nitrierungen gebildet werden. Mononitrozellulose ist ein Zwischenprodukt und als solches nur formulierbar, in Wirklichkeit ist es Di- und Trinitrozellulose zusammen. Es werden also demnach folgende Nitrozellulosen gebildet:

Dinitrozellulose $C_6H_8O_3(O-NO_2)_2$
Trinitrozellulose $C_6H_7O_2(O-NO_2)_3$
Mononitrozellulose $C_6H_9O_5(O-NO_2)$

Schmidt und Pelat haben die Formel der Nitrozellulose verdoppelt und nennen sie Pentonitrozellulose $C_{12}H_{15}O_{10}(O-NO_2)_5$.

Béchamp formuliert die Nitrozellulose folgendermaßen:

Trinitrozellulose $C_{12}H_{17}O_{10}(O-NO_2)_3$,
Tetranitrozellulose $C_{12}H_{16}O_{10}(O-NO_2)_4$
Pentonitrozellulose $C_{12}H_{15}O_{10}(O-NO_2)_5$

Nachdem nun die Nitrierung nach obigen Vorschriften beendet ist, wird die Säure abgeschleudert und die Nitrozellulose in das Waschhaus befördert. Die Abfallsäure wird nach der Untersuchung wieder genau aufgefrischt.

Eine homogene Nitrozellulose kann nur entstehen, wenn kleinere Mengen auf einmal dem Prozeß unterworfen werden, also etwa 4 kg. Es kann nur Tetranitrozellulose Verwendung finden. Ich will damit nicht gesagt haben, daß die anderen Derivate vollkommen unbrauchbar seien, sondern die Fabrikation, der Verlauf derselben, ist ungleichmäßig. Beim Nitrieren gehen 5—8% Salpetersäure verloren.

Im Waschhaus sind verschiedene Holländer und ebenfalls mehrere Holzbottiche in denen die Nitrozellulose ausgewaschen werden kann, aufgestellt.

Digitized by Google

Da nitrierte Wolle nicht mehr ganz weiß aussieht, weil sie durch Spuren von Eisen, welches aus den Apparaten des Säurehauses stammt, einen gelblichen Schimmer zeigt, muß sie mit größter Sorgfalt ausgewaschen werden. Es kommt aber auch vor, daß die Nitrozellulose grau aussieht, was durch fein verteiltes Blei hervorgerufen wird. Man wäscht die Nitrozellulose zunächst kalt, um die größten Mengen der noch anhaftenden Säure zu entfernen, kocht die letzten Spuren Säure mit heißem Wasser aus, spült und löst das eventuell vorhandene Eisen durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure im heißen Bade aus. Genügt dieses noch nicht, dann gießt man einige Eimer Bleichlauge zu. In den meisten Fällen macht Salzsäure die Nitrozellulose schon vollkommen weiß. Das Blei vollkommen zu entfernen gelingt in den wenigsten Fällen. Die aus schlechten Wollen gewonnene Seide kann schon nicht mehr roh verwendet werden, sondern muß gebleicht auf den Markt kommen, denn ist die Nitrozellulose nicht vollkommen weiß, so wird die Seide auch nicht weiß und kann durch Bleichen auch nicht mehr vollkommen weiß gemacht werden.

Beim Waschen muß darauf geachtet werden, daß das Chlor vollkommen entfernt wird. Nachdem alle Operationen im Waschhause beendet sind und die Kontrolle vom Chemiker gemacht worden ist, wird das Wasser durch eine Zentrifuge abgeschleudert. Die Zentrifuge im Waschhause kann ziemlich viel fassen, und benutzt man daher nur eine anzustellen.

Das Trockenhaus ist von den anderen Fabrikgebäuden durch einen Wall getrennt, da die Gefahr einer Explosion sehr groß ist. Es muß geräumig gebaut werden und gleichmäßige Temperatur von 45° C haben. Um das zu erzielen, sind in verschiedenen Etagen Wärmeverteiler angebracht. Der Staub wird direkt vom Fußboden durch gut wirkende Absaugvorrichtungen entfernt. Jeder Luftzug muß vorsichtig vermieden werden, da sonst durch Vibration eine Entzündung der Staubteilchen und damit verbundene Explosion eintreten kann. Am besten legt man den Fußboden und die Trockenetagen mit gutem Linoleum aus. Die Heizung ist indirekt, auch muß der Raum von außen beleuchtet werden, da durch eventuelle Kurzschlüsse Funkenbildung unvermeidlich ist.

Die trockene Nitrozellulose soll 11,60—11,65% Stickstoff haben. Nach einiger Uebung kann man mit einer großen Genauigkeit durch Handversuch bestimmen, indem man 1 g Nitrozellulose abbrennt. Nitrozellulose von obigem Stickstoffgehalt brennt in einer Sekunde ohne Rückstand und ohne Knall ab. Selbstverständlich muß jede Charge auf chemischem Wege genau untersucht werden, denn nach dem Stickstoffgehalt richtet sich die Zusammensetzung des Lösungsmittels. Die eingetretene Untersuchung muß Tetra- und Trinitrozellulose ergeben.

4. Ueber die Lösung der Nitrozellulose. Im Lösungsraum befinden sich einige kupferne ausgeleinkte Apparate zum Lösen der Wolle, ferner gute Filterpressen und zuletzt eine gute Entluftungsvorrichtung. Lösungsmittel sind wohl folgende bekannt und werden auch technisch angewandt: Aether, Alkohol, Anilin, Lösungen von Kampfer, Benzol, Toluol, Azeton, Methylalkohol, Aldehyd, Aetherschwefelsäure, Nitrobenzol, Amylazetat und noch andere. In unserer Fabrikation kommen nur Alkohol, Aether und Methylalkohol in Frage, und zwar muß der Methylalkohol möglichst azetonfrei sein, da Azeton das im Wasser erstarrende Kollodium milchig macht. Je mehr Aether zum Lösungsmittel zugesetzt wird, desto löslicher ist die Nitrozellulose. Man muß auf 1 kg Nitrozellulose 5—8 l Lösungsmittel verwenden. Ich gebe hier einige Zusammensetzungen von Lösungsmitteln an, die in der Praxis sich sehr gut bewährt haben, natürlich für eine Nitrozellulose von höchstens 11,6—11,65% Stickstoffgehalt:

1 kg Nitrozellulose in 6,5 Liter Lösungsmittel 11,6% N	94% Methylalkohol 2% Alkohol 4% Aether
1 kg Nitrowolle in 8,6 Liter Lösungsmittel 11,65% N	94% Methylalkohol 4% Alkohol 2% Aether

Ueber 10% Aether habe ich nie gebraucht, und zwar habe ich nur dann mehr Aether gebraucht, wenn die Wolle etwas zu hoch nitriert war als bei einer 11,8% Stickstoff. In solchen Fällen setzte ich dem Lösungsmittel aber überhaupt kein Alkohol zu, sondern nur Methylalkohol + Aether. Allerdings erhöht Alkohol die Festigkeit des Fadens. Methylalkohol ist das eigentliche Lösungsmittel und Aether soll die Löslichkeit nur erhöhen, macht aber die Seide hart. Nach dem D. R. P. 171752 1905 wird folgendes Lösungsverhältnis beispielsweise vorgeschlagen:

2000 Liter Lösungsmittel	1600 Liter Aether
300 kg Nitrozellulose	200 „ Alkohol
also 1 kg 6,6 Liter	200 „ Methylalkohol

Das Verfahren ist aber dadurch gekennzeichnet, daß die Nitrozellulose in einem Ueberschuß eines geeigneten Lösungsmittels und überschüssigem Aethergehalt zur Lösung gebracht wird, da das Lösungsmittel entsprechend zurückgewonnen werden soll. Von derselben Gesellschaft ist ein Verfahren zum Filtrieren des Kollodium unter D. R. P. 170935 1905 und französisches Patent 362329 patentiert worden, dadurch gekennzeichnet, daß eine fortlaufende als Filtertuch dienende Gewebebahn zwischen den die Filterkammer bildenden Teilen schrittweise weitergeschaltet, und eine Abdichtung bildend eingespannt wird.

Als nächst wichtiger Faktor kommt das Entlüften des Kollodiums in Betracht. Durch langes Stehen wird sich ja das Kollodium auf höchst natürliche Weise von selbst entlüften, immerhin müßte man die Gefäße dann recht offen stehen lassen und durch Verdunsten würde kostbares Lösungsmittel verloren gehen, das Kollodium hingegen an Viskosität verlieren. Ganz gute Resultate werden erzielt durch Evakuieren der Gefäße. Uebrigens muß ich hierzu bemerken, daß mit abgestandenem Kollodium sich sehr gut arbeiten läßt, abgesehen von den Verlusten der Lösungsmittel.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber Fortschritte in der Herstellung und Verwendung von Metalloleaten.

Von Prof. Max Bottler, Würzburg. (Nachdruck untersagt.)

In dieser Zeitschrift (I. Jahrg. Nr. 12, 13) wurde über „Fortschritte in der Herstellung von Metallresinaten" berichtet; es dürfte deshalb angezeigt erscheinen, zunächst auf vorerwähnte Abhandlung hinzuweisen. Man berücksichtigte in letzterer hauptsächlich nur die harzsauren Metalloxyde oder die Metallresinate, welche in der Lack- und Firnisindustrie als Trockenstoffe (Sikkative) Verwendung finden. Bekannt-

Digitized by Google

lich dieses aber bei der Herstellung von Lacken und Firnissen außer den Metallresinaten auch ölsaure Metalloxyde oder Metallseifen, bzw. Metallinolate als Trockenmittel. Ferner muß hier erwähnt werden, daß man manche Metallseifen bzw. öl- und fettsauren Metalloxyde nicht nur in der Lack- und Firnisindustrie sondern auch an anderen technischen Zwecken verwendet. Zur Bereitung besonders heller Firnisse wird gegenwärtig an Stelle von Resinaten oder Oleaten vielfach essigsaures Kobalt (wie seither schon essigsaures Mangan) gebraucht. Während man schon seit längerer Zeit leinölsaure Metallsalze, wie leinölsaures Blei (Bleilinolat) und leinölsaures Mangan (Manganlinolat) usw. als geschätzte Sikkative benützt, werden linölsaures Kobalt (Kobaltoleat), leinölsaure Tonerde (Aluminiumoleat), holzölsaures Blei (Bleioleat) und perillasaure Metallsalze (Firma C. Jäger, G. m. b. H., Düsseldorf) erst in neuester Zeit als Trockenmittel verwendet. Die ölsauren Metalloxyde oder Metallseifen werden nach zwei Methoden hergestellt. Man erhitzt nach dem einen Verfahren eine bestimmte Menge Oel (Leinöl) mit dem entsprechenden Blei- oder Manganoxyd oder deren Salzen so lange, bis sich das Oleat gebildet hat; es muß das Metall von der Oelsäure völlig gebunden werden. Man erhitzt z. B. 10—70 Gewichtsteile Bleiglätte, Mennige und Bleiacetat mit 100 Gewichtsteilen Leinöl bei 250 bis 300° C. Nach dem andern Verfahren verseift man das Oel (Leinöl) mittels Aetznatronlauge und fällt aus der Seifenlösung (Verbindung der Fettsäuren des Leinöls mit Natrium) das Oleat durch ein entsprechendes Metallsalz (Bleisalz, Mangansalz) aus. Die entstandenen Metalloleate müssen ausgewaschen und von anhaftendem Wasser befreit werden. Auf kaltem Wege läßt sich Bleilinolat auch in der Weise herstellen, daß man 120 Gewichtsteile Leinölfettsäure mit 10 Gewichtsteilen gepulverten Bleiazetats vermengt und dann die Mischung unter öfterem Durchschütteln dem Sonnenlichte aussetzt. Die ölsauren Metallsalze (Oleate) werden im allgemeinen zur Herstellung besserer Arbeiten nur wenden. Da die harzsauren Metalloxyde (Resinate) beim Schleifen sich erwärmen und infolgedessen leicht klebrig werden, so benützt man für Schleifarbeiten mit Vorliebe Oelsikkative. Leinölsaures Blei und leinölsaures Mangan kommen meist als gelbe, an der Luft sich dunkler färbende Stücke im Handel vor. Bleioleat dient an Stelle von Bleiglätte als Trockenmittel für Firnisse und fette Lacke; man gebraucht es in Mengen von 1—1½%.

H. A. Gardner hat Untersuchungen (Journ. Soc. Chem. Ind. 29, p. 990) vorgenommen, um den zur Erzielung des größten Trockenwirkung nötigen Gehalt an Blei und Mangan zu ermitteln. Bei Verwendung von Bleilinoleat erzielte er bei einem Gehalt an Blei von 0.5% die beste Wirkung.

Um sogenannte Bleiresinate herzustellen, löst man in der Wärme 1 Teil Bleilinoleat in 1½ Teilen Terpentinöl auf. Durch Absetzenlassen wird eine klare und klar bleibende Lösung erzielt. Leinölsaures Blei benützt man auch zur Bereitung von Bleiölfirnissen. Es wird zu letzterem Behufe eine filtrierte Lösung von Bleilinoleat in Terpentinöl mit einer Wachs-Terpentinöllösung versetzt, der man, um einen brauchbaren Ton zu erhalten, etwas Asphaltlösung (Asphalt in Terpentinöl) beigefügt hat. Bleiölfirnis dient in der Möbelindustrie als Mattierungsflüssigkeit. Manganlinolat, welches man behufs solcher Verwendung als Trockenmittel für oxydiertes harz- und bleifreie Firnisse in Mengen von 1—2% — meist bei einer Temperatur von 180° C. — gebraucht, wird nicht selten auch in der Weise verarbeitet, daß man 2 Teile desselben mit 3 Teilen Leinöl bei ca. 160° C. zusammenschmilzt und dann an gewonnenen Extrakt in noch warmem Zustande die Hauptmasse des auf ca. 180° C. erwärmten Leinöles zusetzt. Um reines Leinöl auf kaltem Wege in rasch trocknendes Firnis zu verwandeln, kann man auch 1 Teil Manganlinoleat zusammen mit 2 Teilen Terpentinöl erhitzen und von diesem flüssigen Sikkativ 4 bis 5% mit dem Oel kalt vermischen. Während sich Manganlinoleat leicht und klar in Leinöl auflöst, trifft dies bei Bleilinoleat meist nicht zu; behufs Lösung des letzteren muß auch eine höhere Temperatur wie bei Verarbeitung von Manganlinoleat angewandt werden. Häufig verarbeitet man Bleioleat zusammen mit Manganlinolat, da durch diese Kombination das Trocknenvermögen besonders erhöht wird. Im Handel kommt auch leinölsaures Bleimangan vor. Nicht selten wird auch Bleioleat zusammen mit Manganresinat verwendet. Es dürfte noch zu bemerken sein, daß sich infolge der Einwirkung von Luft und Licht aus dem mittels Bleioleats hergestellten Firnis teilweise das Sikkativ wieder ausscheidet, wodurch eine Verminderung der Trocknenkraft eintritt. Bezüglich des zur Erzielung der größten Trocknenwirkung erforderlichen Gehaltes an Mangan ergab sich infolge H. A. Gardners Versuchen (Journ. Soc. Chem. Ind. 29, p. 990) für Manganoleat ein Gehalt an Mangan von 0.05%. Bei einem Gemische beider Metalle (Blei und Mangan) werden bei einem Gehalt an Blei von 0.5% und einem Gehalt an Mangan von 0.02% die günstigste Wirkung erzielt. Wenn auch der Wert eines Trocknenmittels zunächst davon abhängt, welchen Trockneneffekt es bei einem gewissen Zusatz hervorzubringen imstande ist, so kommt es doch auch darauf an, welchen Gehalt (Prozentsatz) an aktivem Trocknenstoff (Metall) dasselbe besitzt. Bisher wurde bei Kombinationen von Blei und Manganpräparaten als bestes Mischungsverhältnis 4 Teile Blei und 1 Teil Mangan angenommen. Auf Grund der eingehenden Versuchen von H. A. Gardner ergibt sich aber als bestes Mischungsverhältnis 1 Teil Mangan und 25 Teile Blei. Manganoleat findet, wie schon oben teilweise erwähnt wurde, vielfach Verwendung für solche Firnisse, welche absolut hart und blei- frei sein müssen; auch wird es brauchbar bei der Herstellung dieser Firnisse und Lacke benützt. Bei Verwendung von reinem Mangaoleat tritt kein Stocken der Farbe ein. A. P. Laurie (Oil and Col. 1908, Nr. 581) stellte Versuche über die Geschwindigkeit des Trocknens von Farben an, welche mit rohem Leinöl unter Verwendung verschiedener Trockenmittel (Manganborat, Manganresinat, Mangaoleat, Manganlinolat in Manganöl gelöst, Bleiacetat und chinesisches Holzöl mit Bleiazetat erhitzt) hergestellt wurden. Die Farben mit Manganborat, Manganresinat, Mangaoleat und chinesischem Holzöl trockneten in 8 Stunden, hingegen die mit Bleiazetat versetzten erst in 20 Stunden.

Über die Verwendung von Kobaltresinat als Trockenmittel wurde schon früher (Kunststoffe 1911, I, Nr. 13) berichtet. Aber auch sachgemäß hergestelltes Kobaltlinoleat trocknet in Leinöl gelöst ganz vorzüglich und liefert einen zwar dunklen aber klar bleibenden Firnis. Behufs Erzeugung des letzteren löst man 1½ Kobaltlinoleat in ca. 150° C. heißem Leinöl auf und läßt die Lösung zur Klärung einige Zeit ruhig stehen. Der erzielte Firnis trocknet in ca. 4 Stunden hart und klebrig auf. Bei Verwendung von gefälltem Kobaltlinoleat müssen, um den beste Trocknenwirkung zu erzielen, 1½ bis 2½% dieser Präparates bei 200—250° C. in dem Leinöl gelöst werden. Nach W. Flatt (Farben-Ztg. 1911, 16, p. 2029) gestattet ein Zusatz von Kobaltnaphthenat auch die Anwendung von Mineralöl zu Anstrichzwecken. S. A. Fokin (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1907, p. 307) hat neuerdings festgestellt, daß die Verbindungen des Kobalts sehr trockenaufhebend sind. Trotz seiner nicht allzu hellen Eigenfarbe ändert der mittels

Digitized by Google

einer Kobaltverbindung hergestellte Firnis — mit Zusatz abgezogen — den Farben in keiner Weise Ein „Nachdunkeln" oder „Nachgelben", das bei Verwendung von Blei- und Manganfirnissen nicht zu umgehen ist, findet bei Kobaltfirnis nicht statt. In neuerer Zeit werden Kobaltsikkative auch für die Wachsaufbereitung empfohlen. Besonders für die Herstellung von hellen (speziell weißen) Wachstuchen sollen sie (nach Dr. Wilhelm, Leipzig Rundschau) sehr geeignet sein. Angenommen hat sich neuer Wirkung (Meister, Farben-Ztg. 1911, 16, p. 2517) trocknen die mittels soeben gemäß hergestellter Kobaltsikkative (Rüböl- und Leinölsäure) erzeugten Firnisse ganz vorzüglich, und es wird ein nachträgliches Erweichen (Neuerkleben) der damit hergestellten Anstriche nicht eintreten (Bottler, Chem. Rev. 1912, H. 4, p. 76). Wie schon früher erwähnt wurde, verwendet man zur Herstellung heller Firnisse auch essigsaures Salze. Essigsaures Mangan dient schon seit längerer Zeit zur direkten Firnserzeugung; man löst zu diesem Behufe 1½% des Präparates bei ca. 180° C. in Leinöl auf. Da der mittels essigsauren Mangans hergestellte Firnis nur langsam trocknet, benützt man in neuerer Zeit zur Fabrikation weniger heller Firnisse auch essigsaures Kobalt (Lack- und Farbenindustrie, d. Techn. Mitteilg. f. Maler 28, Nr. 18). Man löst zu diesem Zwecke ½% des Kobaltsalzes in Leinöl bei 125° C. auf. Nach einigen Tagen ist das Oel wasserhell gebleicht. Satzbildung findet nicht statt. Zufolge einer Mitteilung in der Lack- und Farbenindustrie (Techn. Mitteilg. für Maler 28, Nr. 18) soll das durch Auflösen von essigsaurem Kobalt in Harz erhaltene Präparat eine ganz intensive Trockenkraft aufweisen; außerdem soll es — wie Vergleichsversuche ergeben haben — von allen Modifikationen die besten bleichende Wirkung auf Oele (der Hauptvorzug des Kobalts) besitzen.

Aluminiumlinoleat oder leinölsaures Tonerde, welche im Handel in Form gelber, gummiartiger Stücke erhältlich ist, dient ebenso wie palmitinsaure Tonerde (Aluminiumpalmitat) zum Verdicken dünnflüssiger Oele (Mineralöle); für letzteren Zweck genügen schon ca. 5—8%. Die beiden vorgenannten Produkte sowie sogenannte Tonerdepräparate (F. Wilhelm, Leipzig-Reudnitz), werden auch in neuerer Zeit zur Herstellung von matten Lacken in der Weise verwendet, daß man 4—10% derselben (je nachdem ein Halb- oder Ganzmattlack erzeugt werden soll) kalt mit etwa der dreifachen Menge des fertigen, verdünnten Lackes so lange verreibt, bis eine gleichmäßige Verteilung stattgefunden hat. Dann wird die Masse sorgfältig mit der Hauptmasse des Lackes vermischt und schließlich noch soviel Terpentinöl neu zugesetzt, als der angewandten Menge Mattierungspräparat entspricht.

Man benützt Aluminiumlinoleat auch zum Wasserdichtmachen von Geweben und Leder. Aluminiumpalmitat (Wilhelm, Leipzig-Reudnitz) findet — in Benzin gelöst — Verwendung als Seifenlack. Chinesisches Holzöl (spez. Gew. 0,941), auch Tungöl (Chinese Wood Oil) genannt, besitzt im allgemeinen eine wechselnde Zusammensetzung; es kommt als „präpariertes Holzöl" in einem für die Zwecke der Lackfabrikation dienlichen Zustande im Handel vor. Nach A. Kreitenbaum (Chem. Ztg., Rep. 1910, p. 264) schwankt der Säuregehalt des chinesischen Holzöls zwischen 1,7 bis 7,1; die Verseifungszahl ist 190,9 und die Jodzahl 170,4. Holzölsäure oder Tungsäure bildet eine braune fettartige Masse und dient für sich als elastisch machender Zusatz für Spritlacke; sie wirkt daher etwas mattierend. Henry A. Gardner (Journ. Franklin Inst. 171, p. 55, Washington) hat durch Fällung von verseiftem Tungöl oder Holzöl mit Bleiazetat holzölsaures Blei oder Bleitungat hergestellt. Auf Grund seiner eingehenden Versuche mit Trockenmitteln konnte H. A. Gardner konstatieren, daß die Bleitungate vorzügliche Trockenmittel sind. In England und Amerika werden die Tungate mit Vorliebe als Sikkative verwendet. Sie besitzen vor anderen Trockenmitteln den Vorzug, daß sie auch in feuchter Luft trocknen. Holzölsaures Blei (gelöst) kommt jetzt auch bei uns im Handel (Carl Jäger, Düsseldorf) vor. Nach Meister (Farben-Ztg. 1911, 16, p. 2517) soll auch allerdings mittels der leichten löslichen Resinate und Linoleate der gleiche Effekt — wie mit Tungaten — erzielen lassen.

Bei der Suche nach neuen ausgiebigen Trockenmitteln ist man auf die im Perilleöl vorkommende Perillasäure aufmerksam geworden. Perilla-Öl ist ein trocknendes Oel, welches aus den Samen einer in Japan und der Mandschurei kultivierten, zur Familie der Lippenblüter gehörigen Pflanze gewonnen und dort zur Herstellung von Lacken, Firnissen, Buchdruckfarben und anderen Zwecken verwendet wird. Seine Jodzahl (206) und das Sauerstoffaufnahmevermögen (18—21%) sind nach Meister (Chem. Rev. 1910, p. 296) höher als die des Leinöls. Perilla-Öl kann aber nicht direkt als Ersatz des Leinöles in Gebrauch genommen werden, sondern erst nach raschem Erhitzen auf 250° C. Die im Handel erhältliche Perillasäure (Perillaölsäure) stellt eine dunkelbraune klare in Spritzne in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit dar, welche auch in ähnlicher Weise wie Leinölsäure und die bereits erwähnte Holzölsäure zum Gummiartigmachen von Spritlacken verwenden läßt. Durch Versuche wurde festgestellt, daß die perillasauren Salze (perillasaures Blei, Mangan und Cobalt) mit großem Vorteil besonders bei der Fabrikation von schnelltrocknenden Buchdruckfirnissen (Carl Jäger, Ges. m. beschr. Haftung, Düsseldorf) benützt werden können. Wenn auch auch auf Grund von Versuchen, welche Meister und Andes (Farben-Ztg. 1911, 16, p. 2517 und 2373) ausgeführt haben, mittels der perillaölsauren Metallverbindungen im ganzen keine besseren Trockeneffekte erzielen lassen, wie mit den analogen Metallinoleaten, so ergeben sich doch bei Anwendung der ersteren manche beachtenswerte Vorteile, da die mit diesen hergestellten Firnisse keiner Klärung bedürfen, sondern nach kurzer Zeit sozusagen und zur Verwendung fertig sind. Die Anwendung der perillasauren Salze ist äußerst sparsam; mit 1½% erhält man die besten Firnisse (Carl Jäger, Düsseldorf). Ebenso wie stearinsaures und harzsaures Kupfer (Kupferresinat) kann auch das in Form einer blaugrünen, dicken Paste im Handel vorkommende leinölsaure Kupfer (Kupferlinoleat) als Zusatz zu Schiffsbodenfarben, um das Ansetzen von Seetieren und Seepflanzen zu verhindern, Verwendung finden. Man löst zu letzterem Behufe 2—5% des Präparates in dem Firnis vor dem Abreiben mit der Farbe; auch für Braun- und wetterfeste Aceteichfarben kann Kupferlinoleat benützt werden. Im Handel sind von Linoleaten noch leinölsaurer Kalk, leinölsaure Magnesia und leinölsaures Zink erhältlich. Da über diese Linoleate nichts veröffentlicht wurde, dürfte deren Verwendung in der Lack- und Firnisindustrie oder zu sonstigen technischen Zwecken nur von untergeordneter Bedeutung sein.

Digitized by Google

Die Herstellung von Leim und Gelatine.

Zusammenstellung der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Hutin.

Mit 8 Figuren

(Schluß.)

Eine Reihe von Patenten betrifft ferner Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Leim- oder Gelatinetafeln in handelsüblicher Größe und dergl.

Trockenfähige Gelatine- oder Leimtafeln gewinnt man in dem von Friedrich August Wolff in Heilbronn konstruierten Apparat (D. R. Patent Nr. 69463, amerikanisches Patent Nr. 496469, schweizer Patent Nr. 4996). In diesem ist über ein auf zwei Walzen gespanntes Band ohne Ende ein zweites zweckmäßig aus Wachstuch hergestelltes Band gespannt, das auf seiner oberen Seite durch zwei schräg ansteigende Leisten an seinen Rändern etwas aufgebogen und dadurch kanalartig wird, wodurch die darauf fließende flüssige Gelatine oder der Leim am seitlichen Abfließen verhindert wird, während durch geeignete Luftkanäle sowie einen Exhaustor gekühlte Luft in der Bewegung der Tücher entgegengesetzter Richtung eingesaugt werden kann, zum Zwecke daß der erste flüssige Streifen zu einer solchen Erstarrung gebracht wird, daß er mittelst irgend welcher Vorrichtung von dem endlosen Band getrennt und direkt zur Trocknung gebracht werden kann.

Leim- und Gelatinetafeln in Handelsgrößen liefert die Einrichtung von Heinrich Meister in Kiel-Steinheim (Hessen). Bei dieser Anlage ist ein Vakuumkessel in dem Leimflüssigkeit bis zur Sirupskonsistenz eingedampft werden kann und ein Sammelbehälter vor einer Zerteilungsmaschine angeordnet, die besteht aus einer regelbaren Auslaß- und Verteilungsvorrichtung für die zähe Masse, einem Verteiler mit mehreren durch Zwischenwände gebildeten und zweckmäßig während des Betriebes in der Breite regelbaren Räumen nebeneinander, deren Böden durch ein über Trommeln geführtes langsam fortbewegliches Band gebildet und auf letzterem kann die zähe aus der Vorderwand des Verteilers unter einem der Höhe nach verstellbaren Messer austretende Masse Streifen von der Breite der Handelstafeln bilden. Diese Tafeln brauchen nach dem Erstarren nur noch durch ein Querschneidemesser auf Handelslänge zurechtgeschnitten werden (schweizerisches Patent Nr. 13522).

Peter Cooper Hewitt in New York stellt Leimtafeln in der Weise her, daß er ein auf beliebige Weise hergestelltes endloses Leimband mittels einer Fördervorrichtung unter Messern, die es in der Länge- und Querrichtung zerschneiden und in einzelne Tafeln zerlegen, hindurch und Netzrahmen zuführt, welche durch eine geeignete Vorrichtung in regelmäßigen Zwischenräumen an den Endpunkt der Fördervorrichtung gebracht werden. Zur Ausführung dieses Verfahrens dienen sinnreich konstruierte Maschinen (D. R.-Patent Nr. 83968, amerikanische Patente Nr. 548055, 548056 und 548057, britisches Patent Nr. 12911/1894). Eine andere Leimschneidevorrichtung Hewitts besitzt rotierende kreisförmige Messer und ebensolche kleinere gezahnte Scheiben zum Halten der durch die Messer zu zerschneidenden Leimblöcke (amerikanisches Patent Nr. 545288).

Auf einen gekühlten Zylinder läßt Charles W. Cooper in New York die Leimlösung laufen und führt diese von diesem den gebildeten Leimstreifen, der schneidet ihn in Stücke und bringt letztere auf ein Netzband auf, das durch einen Trockenraum läuft (amerikanische Patente Nr. 521945, 521947 und 521948). Ebenfalls auf Netzen trocknet der genannte Erfinder den Leim in der Vorrichtung der amerikanischen Patentschrift Nr. 552894.

Einer Mehrzahl von Messern führt Dentley Jervis in Detroit (Michigan) die Leimblöcke entgegen (amerikanisches Patent Nr. 534746), wodurch gleichzeitig eine ganze Anzahl von Leimtafeln geschnitten werden.

Die Leimschneidevorrichtung von J. William Atkinson in Ripley, George Bramley und Joseph Todd in Summerbridge weist Behälter auf, über die die Messer gleiten, welche die durch Kolben aus den ersteren emporgehobenen Blöcke (aus Leim, Gelatine) in der gewünschten Dicke (der Platten) beschneiden (britisches Patent Nr. 9070/1896).

Mit Hilfe einer Anzahl von Drähten zerteilen ferner N. B. Powter und E. R. Edson in Cleveland (Ohio) Blöcke von Leim oder Gelatine in dünne Platten (amerikanisches Patent Nr. 557351). Während der zur Ausführung dieses Verteilungsverfahrens dienende Apparat mit der Hand bedient werden muß, arbeitet die Vorrichtung von Charles Kellner in Wilkinsburg (Pennsylvanien) bei der ebenfalls die Zerteilung der Leimblöcke durch Drähte stattfindet, automatisch, indem sie die Blöcke auf einer Walzenbahn den Drähten zuführt (amerikanisches Patent Nr. 557533).

Gegen die Zerteilungsdrähte endlich werden die Leimblöcke in der Vorrichtung von Elias T. Nichols und John in Los Angeles (Kalifornien) automatisch gepreßt (amerikanisches Patent Nr. 915878).

Ferner hat Carl Wolff in Heilbronn eine Vorrichtung an Leimschneidemaschinen konstruiert, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Leimblöcke durch laufende, verstellbare Transportriemen gegen stufenförmig übereinander angeordnete feststehende Messer geführt und zerschnitten werden (D. R.-Patent Nr. 189391, amerikanisches Patent Nr. 554929).

Bei der Leimschneidemaschine von G. Ferd. Bögel G. m. b. H. in Altona, mit selbsttätiger Zuführung und Auflegevorrichtung des zu schneidenden Gutes besonders für stärker eingetrocknete Blöcke, ist eine aus einem feststehenden und einem auf- und niedergehenden Messer bestehende Schneidevorrichtung vorgesehen, der durch den von dem beweglichen Messer betätigten, sowohl auf- und nieder-, als auch hin- und hergehenden Teil eines doppelrostartigen Tisches und ein vor diesem angeordnetes geneigtes durch die Last des darauf liegenden Gutes fortbewegtes Förderband die zu schneidenden Leimblöcke zugeführt werden, während eine gleichfalls von dem beweglichen Messer beeinflußte, aus parallelen Schnüren bestehende absatzweise bewegte Fördervorrichtung die geschnittenen Leimtafeln aufnimmt, weiterführt und auf den analog unter ihr fortbewegten Trockennetzen niederlegt (D. R.-Patent Nr. 147636).

Ferner werden bei der Leimschneidemaschine von Albert Wolff in Cöln mit selbsttätig weitergeschaltetem Trockennetz beliebig dicke Leimtafeln bei jedem Hin- und Hergange der Blöcke einzeln abgeschnitten und unmittelbar auf das Trockennetz abgelegt (D. R.-Patent Nr. 167037).

Bei der Leimscheidevorrichtung des D. R.-Patentes Nr. 168555 (Fr. Krebs in Frankfurt a. M.) wird ein mit dem Leimblock gefüllter, unten offener, mit einer verstellbaren Führungswand und einem automatisch nachgedrückten Kolben ausgestatteter Kolben über keilförmige Vertikalmesser und ein Horizontalmesser hin- und hergeführt.

Ohne Abfall werden in der Vorrichtung von Otto Koepff in Göppingen konsistente Tafeln von Gelatine oder dergl. hergestellt (D. R.-Patent Nr. 176470, österreichisches Patent Nr. 33510). Diese Vor-

Digitized by Google

richtung ist charakterisiert durch einen Abstreifdraht an der tiefsten Stelle der die geschnittenen Tafeln tragenden Walze und durch Hürden zur Aufnahme der Tafeln unmittelbar unter dieser Walze welche in entgegengesetzter Richtung an das die Tafeln zur Walze tragende Tuch geführt werden.

Mit erhitzten Messern zerteilt die Firma Langhans & Co. in Eßlingen a. N. die auf Gießplatten hergestellten Gelatinetafeln (D. R. Patent Nr. 220 039). Der zur Ausführung dieses Verfahrens geeignete Apparat besteht nun nunmehr in den Spalten eines Lötkolbens drehbar angordneten Kreismessern.

Eine große Anzahl von Leimtafeln auf einmal stellen Felix und Ernst Fischer dadurch her, daß sie Leimlösungen in filterpressenartigen Apparaten, in denen zwischen den einzelnen Abteilungen Kühlmittel zirkulieren, ein nun gelatinösen Zustand abkühlen (französische Patent Nr. 329630).

Endlich sei hier noch die filterpressenartige, aus Kühlplatten und mit diesen verbundenen Formrahmen zusammengesetzte Vorrichtung zur Herstellung von Platten behufs Stärke aus Grünmalz oder ähnlichen Stoffen oder flüssigem Sein hingewiesen, die dem Gegenstand des D. R. Patentes Nr. 189024 (Franzkanthelm Kommanditgesellschaft auf Aktien Kopp & Koester A. G. in Frankenthal (Pfalz) und Ph. Schroeth jr. in Frankfurt a. M.) bildet. Die Formrahmen dieser Vorrichtung sind mit Muttern versehen, die zur Aufnahme hohler Schraubenspindeln dienen. Letztere können mittels einer Welle gleichzeitig verstellt werden, so daß durch Drehen der Welle der Abstand der Kühlplatten von einander verstellt wird.

Zum Aufreihen von Leuntafeln dient die Maschine von Franz Grubn in Landshut (Bayern), bei der man mit einseitig offenem Oehr versehener Stricknadel hin und herbewegt wird und hierbei mit seinem Oehr einen Faden erfaßt und durch die aufzureihenden Teile hindurchzieht oder stößt (D. R. Patent Nr. 63358, schweizerisches Patent Nr. 3517).

Zur Gewinnung von klebrig bleibendem Leim hat man den Leim in Säuren (Essigsäure, Salpetersäure) oder Alkalien (Ammoniak, Ätzkali oder Kalkmilch) gelöst.

Ferner sagt die Patentliteratur die folgenden Vorschläge:

So hat Joseph Horodom in Düsseldorf empfohlen, zu diesem Zwecke der Leimlösungen Chlorkalzium oder Chlormagnesium einzusetzen (D. R.-Patent Nr. 22269).

Ein haltbare und geruchfreie Leimgallerte erzeugt Ernst Brand in Rudolstadt dadurch, daß er dem siedend heißen Leimwasser ein Gemisch von wässeriger Boraxlösung und Potasche zusetzt (D. R. Patent Nr. 71488).

Sulfocyanate (Rhodanate, Isaben, Rhodanammonium) sollen nach Gustav Goldschmidt in Berlin in einer Menge von 5—7% dem Leim nach 4—5 Tagen in flüssige und haltbare Form überführen (D. R. Patent Nr. 74575).

Schnell trocknend und besonders zur Herstellung photographischer Positive geeignet soll der „Wiesein" benannte flüssige Leim sein, der nach Vorschrift des D. R. Patentes Nr. 77183 (Emil Wreden in Offenburg) durch Lösen von Chloralhydrat und Leim in Wasser entsteht. Der genannte Erfinder mischte zu dem beregten Zwecke noch der Leim mit Wasser, Chloralhydrat, Ammoniumrhodanat, Borsäure, Zinkchlorür und Oxalsäure (britische Patent Nr. 2979/1894).

Leim, Sirup, Terpentin und Leinöl sind die Bestandteile der halbflüssigen Leimmasse gemäß der britischen Patentschrift Nr. 7283/1893 (Frederic Hess).

Ferner wendet Edward James Millie in Glasgow gelöschten Kalk oder die anderen Erdalkalihydroxyde oder -Karbonate bei gewöhnlicher Temperatur an (britisches Patent Nr. 17536/1896).

Salicylsäure, Salicylsäure, Benzoesäure und Nelkenöl setzt sodann Ernest Emanuel Edward Martin in Neustadt (Holstein) der Mischung von Wasser und Leim zu, bevor ein auf dem Wasserbade hin mit Lösung des Leimes nützt (britisches Patent Nr. 17370/1896). Ein anderer Vorschlag Martins gingt dahin, neben salicylsaurem Natron Benzoldivate anzuwenden (britisches Patent Nr. 17370/1896, Nachgabe).

Glycerin und eventuell Ammoniumchlorid oder Salpeter verwendet Edmund Schwabl und Fritz Fallini in Berlin zur Erzeugung flüssigbleibender Leimes (britisches Patent Nr. 14936/1895).

Ferner fand die Firma The Arabol M'F'G Co. in New-York (Dr. Friedr. Sapf in New-York), daß die wasserlöslichen Salze organischer Sulfosäuren und ihrer Derivate (Polysulfosäuren, Amidosulfosäuren, Oxysulfosäuren, Naphthalinsulfosäuren) eine verflüssigende Wirkung auf Leim, Gelatine, Agar-Agar, Kasein, Stärke und Dextrin ausüben (D. R. Patent Nr. 212346, österreichisches Patent Nr. 4346/4, französisches Patent Nr. 394173, amerikanisches Patent Nr. 974445). In der letztgenannten Patentschrift ist noch noch der Zusatz von Alkohol und/oder Formaldehyd empfohlen.

Flüssig bzw. durch Wärme leicht zu verflüssigen, auch dem Eintrocknen aber in heißem Wasser unlöslich werdend ist der Klebestoff, den man nach Dr. D. Morch in Wiesbaden durch Zumischen flüchtiger Säuren (Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure) zu mit Formaldehyd behandeltem Leim erhält (D. R. Patent Nr. 131494).

Neutral bei gewöhnlicher Temperatur und bei 0° beständige, nicht faulende Gelatinelösungen werden nach der Erfindung von Jean Christian Gunzgan Langmuir in Boston (französisches Patent Nr. 380410) durch Zusatz neutraler Salze wie Nitrate des Kalziums, Magnesiums, Zinks, Kupfers, Mangans im Gemisch mit Alkohol oder Aceton und Wasser erhalten.

In kaltem Zustande verwendbar soll endlich das in folgender Weise von Emil Pollak in Wien (österreichisches Patent Nr. 197) hergestellte Leimpräparat sein. Man bringt Leim oder eine Leimlösung (1 Teil Leim auf 3 Teile Wasser) unter Umrühren in eine durch Kochen hergestellte wässrige Lösung von Kolophonium (etwa 40 Teile) oder ähnlichem Harz und Soda (etwa 30 Teile) — ungefähr 30—50% Leim auf 70 bis 50% der zuletzt genannten Lösung — ein.

Um Gelatine in fester Form zu bringen, preßt Ernest Samuel Spannagle in London die feste Gelatinemasse körnigen bezw. geschuppten Zustande dermaßen, daß eine der Körner dünne Blättchen oder Schuppen entstehen (D. R. Patent Nr. 79400).

Hier ist auch das Leimtopfen zu gedenken, in dem es möglich ist, den gekochten Leim zum augenblicklichen Gebrauch in flüssigem Zustande zu erhalten (D. R. Patent Nr. 139593, Wenzel Gine Tank Company in Toledo (V. St. A.). Dieser Leimtopf ist dadurch ausgezeichnet, daß er in einem seiner Form angepaßten Wasserbade eingeordnet ist und ein Abzugsrohr mit Hahnventilen trägt, das durch das Wasserbad nach außen führt. Gleichzeitig ist der Topf mit einem durch den Deckel der beiden Gefäße hindurchziehenden, mit Rührwerk versehenen Rührwerk mit Armen versehen. Einen mit Wasserbad umgebenen Leimtopf zeigte bereits die britische Patentschrift Nr. 22416/1895 (J. Lewis Dobbie in Stamford Hill).

Mit einem Dampfmantel ist der rotierende Schmelzkessel für Leim von James Brown in Chicago versehen (britisches Patent Nr. 17022/1899).

Digitized by Google

Zum Schluß sei hier noch auf das D. R.-Patent Nr. 175352 (C. C. Schirm in Berlin) hingewiesen, gemäß welchem eine Leimformmasse aus mit Salicylsäure versetztem Glycerinleim und einer in der Wärme zergerührten Lösung von Guttapercha oder Kautschuk in Leinöl entsteht.

Die folgenden Vorschläge betreffen die Verwendung von Gelatine zu brauchbaren Körpern für verschiedene Zwecke.

Ein Verfahren zur Herstellung von in heißem Wasser unlöslichen oder sehr schwer löslichen Gelatinepflatten oder -Folien und von photographischen Gelatinetrockenplatten ist von der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin eingeschlagen worden. Es besteht darin, daß man Formaldehyd gasförmig oder in Lösung auf die Platten oder Folien zur Einwirkung bringt. Eventuell kann man den Aldehyd auch auf die zur Bereitung der genannten Gegenstände dienenden Gelatinelösungen einwirken lassen. Später lud die genannte Firma, daß man den Formaldehyd auch durch andere Aldehyde, insbesondere durch Acetaldehyd und Acrolein ersetzen kann (D. R. Patent Nr. 91505/95270, 116446 und 116800, britisches Patent Nr. 4696/1894).

Um Gelatineteilchen mit einer irisierenden Schicht überziehen zu können, verfährt die E. Heuesch in Paris vor dem Eintauchen in das Irisbad mit einem Isolierüberzug von Kreide, Baryt, Metallbronze, Holzfaserstoff, Zinkweiß oder dgl. (D. R. Patent Nr. 113114).

Röhren oder Hohlkörper aus Gelatine werden nach dem Verfahren des D. R. Patentes Nr. 122068 (Vereinigte Gelatine- und Gelatinefolien- und Filmfabriken A.-G. in Hanau a. M.) dadurch in einfacher und billiger Weise erzeugt, daß man eine massive oder hohle Gummischeibe mit Gelatinelösung überzieht, trocknen läßt und dann die Gummischeibe durch Ziehen an beiden Enden einerseits entfernt, wodurch die Schnur in ihrem Durchmesser verjüngt wird und ein Abspringen der getrockneten Gelatineröhre erzielt wird. Man kann auch eine Gummiröhre oder eine an einem Ende geschlossene Gummihülse aufblasen, in diesem Zustande mit der Gelatinelösung überziehen und nach dem Trocknen der Letzteren weknieten.

Der Glanz schwarzer, mit Hilfe von Nigrosin hergestellter Gelatinekörper wird nach der Erfindung von Dr. Max Kleti und Dr. Rudolf Speidel in Danzig dadurch haltbar gemacht, daß der Gelatinelösung vor dem Aufgießen geringe (0,05%) Mengen Hexamethylentetramin zugesetzt werden (D. R. Patent Nr. 123814).

Photographische Kopien können nach einer Gelatineeolien in der Weise erzeugen, daß man die wässrige Gelatinelösung mit Bromammonium versetzt und der nach dem Trocknen erhaltene Produkt in eine Silbergelatinelösung taucht, worauf es nochmals getrocknet, in eine klare Kollodiumlösung getaucht und endlich zum dritten Male getrocknet wird (D. R. Patent Nr. 126675, H. A. Poumailloux in Paris).

Auf sichere, bequeme und schnelle Weise will die Firma Offenbacher Gelatine Folien Fabrik Koch & Linhmann in Offenbach a. M. gelatinierte Gelatinefolien auf Glasplatten herstellen, indem sie die Glasplatten etwa mit Sodalösung, Holzasche und Talkum reinigt, in erwärmtem Zustande durch eine Lösung von Kautschuk in Benzin zieht und durch Eintauchen in Gelatinelösung mit einem Überzug versieht, die nach dem Trocknen mehrere Stunden in Öhnhin Wasser in eine Lösung von emulgiertem Tonerde umgewandelt wird. Hierbei bleibt der Überzug an dem Glas haften, wird nochmals getrocknet und eine leicht und sicher von der Glasplatte abgezogen (D. R. Patent Nr. 125035).

Formaldehyd, Acrolein oder Chromverbindungen läßt Dr. Hans Rempel in Berlin auf selbstständige Gelatinegebilde zwecks Härtung ohne Gestaltsänderung in Lösungen von Alkohol, Aether, Azeton oder dgl. einwirken (D. R. Patent Nr. 167318).

Dünndarmkapseln zur Aufnahme von Medikamenten, die erst im Dünndarm resorbiert werden sollen, erhält man durch Behandeln von Gelatinekapseln mit einer Formaldehydlösung (oder einer Allylaldehyd (Acrolein)-Lösung) oder Kaliumbichromatlösung und darauf folgende Belichtung (C. Friedrich Hannmann in St. Gallen, D. R. Patente Nr. 85807 und 124678).

Vielfarbige Gelatinetafeln erzeugen Friedrich Binkino in Greenwich und Frederic George Bain in London, indem sie die Farbstoffe der auch leuchtenden Gelatine zusetzen (britisches Patent Nr. 24442/1894).

Referate.

J. v. Wisicenus: Über die chemische Beschaffenheit des Milchsaftes von Euphorbia-Arten. (Monatshefte f. Chemie 35, S. 461—483 [1912].)

Der Verfasser unterzog die Milchsäfte einiger Euphorbiaarten einer chemischen Untersuchung. Der Latex von Euphorbia Cyparissias enthielt 72,13% Wasser, 2,73% Kautschuk, 15,72% Harz. Euphorbia platyphyllos L. enthielt 77,23% Wasser, 4,[illegible]% Kautschuk, 8,12% Harz. Euphorbia lucidus Philippi enthielt 79,82% Wasser, 3,88% Kautschuk. Der Harzgehalt wechselte.

F. Frank: Von der Rohkautschukaufbereitung (Chemische Industrie 35, S. 236 [1912].)

Das alte Kautschukaufbereitungsverfahren der Sammler Brasiliens, das Räucherungsprozeß, ist nur noch in den Urwäldern möglich, wo der Hängebaum gewachsen ist, mit den primitivsten Hilfsmitteln zu erfolgen. Die Wertschätzung des Wildkautschuks in dem durch begründet, daß dieser Kautschuk von wirklich alten, zum Teil von recht alten Bäumen stammt, die nicht im Wilde langsam aber kräftig entwickeln konnten und niemals vor der wirklichen Saftreife angezapft wurden. Ferner sind die Bedingungen für die Erzeugung einer ersten Qualität hier durch die geübten und rein mechanisch tätigen Handarbeiter gegeben. Der Räucherungsprozeß scheidet alle Vorteile eines idealen Kautschukaufbereitungsverfahrens in sich, da in gleichmäßiger und intimster Verteilung alle Bestandteile des Latex vom Abscheidungsmittel durchdrungen zur Koagulation gelangen. Das Eiweiß wird so gut wie nicht zersetzt, soweit nun eine solche Zersetzung oder deren Anfänge doch durch die Chemikalien unvermeidlich ist, wird der weitere Zerfall durch chemische, enzymatische und bakteriolytische Wirkung dadurch verhindert, daß die schützenden und fäulnisverhindernden Rauchbestandteile in allen Teilen vorhanden sind. Auch findet bei diesem Verfahren keine Trennung des Kautschuks vom Serum und den in diesem vorhandenen Salzen statt. Die Arbeitsweise der Sammler ist aber für die Plantagenbetriebe undurchführbar, da diese Industriestätten geworden sind. Durch die Arbeiten des Verfassers ist es gelungen, bis zu einem gewissen Grade den Vorgang der Räucherung nachzuahmen und somit Grundlagen für die sich entwickelnde großindustrielle Plantagenwirtschaft in scientifischer Art ein Verfahren gefunden werden, das in der gleichen Weise kautschukschonend, sterilisierend und konservierend wirkt. Leider wurde 1898 von J. Parkin durch ungenügende Beobachtung des Koagulationsvorganges beim Räucherungsprozeß ein beliebiger Bestandteil der Rauches, die Kohlsäure, als der die Koagulation bewirkende ausgesprochen. Sie wirkt zwar wie alle Säuren mit Hevea latex und verschlecht auch die Arbeitsweise, ist aber nur dem Kautschuk schwer entfernter und die gebildeten Acetate sind zum Teil bei der Vulkanisationstemperatur nicht beständig. Sie leitet Eiweißspaltung ein und endlich wird partiell der Kautschuk nicht erst verfestigt mit dem Koagulat abgeschieden und wirkt besonders im trockenen Produkt als Ursache der Klebrigwerdens. Von Aufbereitungsverfahren, die den Räucherungsprozeß nachahmen und eine großtechnische Verwendung desselben anstreben, sind das von Brown und Davidson und das von Karthoff (sogenannte Räuchertrommel) zu nennen. Die Räuchertrommel stellt eine in einer Kammer eingeschlossene Hohltrommel von relativ großem Umfange dar, die von schwelendem Rauch umgeben ist. Von oben fließt durch einen Spalt über ein Verteilungsbrettchen der Latex so langsam in die Kammer ein, daß er immer bei einer Umdrehung der Trommel verfestigt wird. Beim Räucherverfahren von

Digitized by Google

Derry (Brit. Pat. Nr 5658/1911) wird die Kautschukmilch in großer Fläche Inachlem Rauche ausgesetzt. Shaw (Brit. Pat. Nr 26874/1914) und Bridge (Da Costa Brit. Pat. Nr 19430/1914) blasen in den mit dünnen oder unverdünnten Latex vom Tier befreiten Rauch ein, unter gleichzeitiger Verwendung von Wasserdampf. Smith (Brit. Pat. Nr 7133/1909) und Michie Golledge (1905) verwenden die Zentrifugalkraft zur Trennung der Kautschukes vom Serum. Das Deutsche Patent Nr 244235 von Sandmann beruht auf der Wirkung der Flußsäure, die die Säure schon in kleinsten Mengen abscheidend und außerdem intensiv sterilisierend wirkt. Pahl (Deutsches Patent Nr 287189) glaubt in der Wirkung der Kohlensäure das Koagulationsmittel der Raucher gefunden zu haben. Nach dem Verfahren von F. Frank und R. Marckwald für Flecken- und Kautschukmischkautschuk setzt man dem mit Wasser verdünnten Latex formalin, Furfol etc. zu oder läßt die Milch durch einiges Stehen säuern werden. Dann gibt man sie in dünnem Strahl in einen großen Überschuß von stark siedendem Wasser. Nach Strauch (Kolonial-Blatt 1910 Nr 12 und 13) gießt man die mit geeigneten Chemikalien versetzte Milch unverdünnt auf ein beschwertes Brett mit erhabenen Rändern. Das Brett wirkt als halbdurchlässige Membrane, die große Oberfläche beschleunigt die Trocknung. Schultz von Hofe gießt die Milch in eine viereckige Form und besprengt mit dem Tonnenbildung. Auf Ceylon und in Indien wird mit Essigsäure koaguliert. Nach Cockerill (Deutsches Patent Nr 214927) soll die Abscheidung des Kautschuks auf elektrischem Wege vor sich gehen. Die Fleurdeutschuk wird auf Sumatra dem frischen Latex etwas alter gestäuter oder gerührter, aber noch nicht verfestigter Kautschuk zugesetzt und dann wird er mit Beuten geschlagen. Der alte Rahm wirkt als Kontaktsubstanz und beschleunigt die Abscheidung ganz augenscheinlich. Ferner bespricht der Verfasser die Trocknung der abgeschiedenen Kautschuke.

Ch. P. Fox: Apocynum oder indischer Hanfkautschuk. (India Rubber Journ. 26, S. [illegible] [1912].)

J. Ulitz: Harzgehalt von Ficuskautschuk. (Gummizeitung 26, S. 1427 [1912].)

In Abhängigkeit von der Bodenbeschaffenheit, der Höhenlage, dem Alter der Bäume usw. zeigten Ficuskautschuke verschiedenen Herkommens wechselnden Harzgehalt. Z. B. enthält Kautschuk von dreijährigen Stämmen 36,6%, von 35jährigen 4,9% Harz.

F. W. Hinrichsen: Neuere Untersuchungen zur Chemie der Kautschuks. (Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes. 1912. S. 37—52.)

Der Verfasser bespricht zunächst den Weltbedarf, die Produktion und die Preislage des Kautschuks. Er berichtet über die Aufbereitung des Rohkautschuks, dessen chemische Konstitution und wendet sich dann der Synthese des Kautschuks zu. Nach eingehender Besprechung der neueren Arbeiten auf dem Gebiete der Kautschukchemie teilt er Versuche mit, die im Kgl. Materialprüfungsamt mit unvulkanisierten Kautschukmischungen vorgenommen wurden. Die Proben wurden aus Kautschuk und Schwefel sowie Kautschuk, Schwefel und Bleioxyd hergestellt und in Form von platten ½ Jahr bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlicht und im Dunklen liegen gelassen. Die ursprünglichen Materialien zeigten nur Spuren von gebundenem Schwefel. Die Mischung Kautschuk und Schwefel ergab nach der Analyse bei 1½jähriger Lagerung im Dunkeln 0,109% gebundenen Schwefel, während die dem Licht ausgesetzte 0,32% enthielt. Die Probe Kautschuk, Schwefel und Bleioxyd enthielt nach der Lagerung im Dunkeln 0,21% gebundenen Schwefel, die dem Lichte ausgesetzte dagegen 1,03%. Damit ist bewiesen, daß mit der Zeit eine edemische Verbindung mit Schwefel auch schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt.

F. W. Hinrichsen: Aus der Chemie des Kautschuks. (Gummiztg. 26, S. 1404 [1912].)

Der Vortrag behandelt neuerdings im Kgl. Materialprüfungsamt ausgeführte Versuche über chemische Umsetzungen der Kautschuke, sowie die Analyse von Rohkautschuk und Kautschukwaren. Es wurden Verbindungen der Kautschuke mit den Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren hergestellt. Die Behandlung der Kautschukvulkanisate mit alkoholischer Natronlauge bildet sich ein rotbraunes bromfreier Körper, vermutlich ein neuer Kohlenwasserstoff. Das Einwirkungsprodukt von Kautschuk und Schwefelchlorür in Lösung liefert mit alkoholischer Natronlauge ein Sulfid. Zur Analyse des Rohkautschuk scheint ein neues Verfahren Aussicht auf Erfolg zu versprechen, das auf den Bromierung des Kautschuks in Chloroformlösung unter Erhitzung und darauffolgende Lösung der Bromide mit Benzol beruht.

S. Fenchenberg: Die Geschichte der kommerziellen Entwicklung des Kautschuks. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31, S. 114 ff. [1912].)

E. H. Pohlitz: Beiträge zur mechanischen Prüfung von Kautschukwaren. (Gummiztg. 26, S. 1050—1053 und 1090 ff. 1091 [1912].)

R. Maumene: Mandatische Prüfungsverfahren für Weichgummi. (Verh. d. Vereins Beförd. d. Gewerbefleißes 1912, S. 53—73.)

Gummiplantagen und -Handel im Amazonenstromgebiet. (Gummiztg. 26, S. 1364 [1912].)

Kautschukgewinnung und -Handel in den Vereinigten Malayenstaaten. (Gummiztg. 26, 1414—1415 [1912].)

Kautschukproduktion und Kautschukhandel in Kamerun. (Gummiztg. 26, S. 1414—1421 [1912].)

Die Ausfuhr der deutschen Gummiwaren-Industrie in den Jahren 1907—1911. (Gummiztg. 26, S. 1402—1407 [1912].)

G. Buda: Bezugsmischungen und Flaschenscheiben. (Gummiztg. 26, S. 1463—1464 [1912].)

F. Fenn und E. Marckwald: Lagerung von Gummiballen. (Gummiztg. 26, S. 1463 [1912]). Ei

S. E. Tenlmann: Schäden und Mißfarben beim Fertigstellen von Spinnwaren. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30, S. 1294—94 [1911].)

Kein Problem der gesamten Faserverarbeitung ist schwieriger zu lösen als die Feststellung der Ursache von Schäden und Farbfehlern in der fertigen Ware. Die Faser durchläuft vom Rohzustand bis zum kontrollierten Endprodukt eine Reihe von Stadien verschiedenster Bearbeitung. In jedem kann infolge unrichtiger Behandlung die Faser leiden, was zuweilen sofort sichtbar wird, oft aber auch erst im zweiten oder dritten Verarbeitungsstadium darauf sich zeigt, wo bereits ein einwandfreies Zustellen der Fehlers nicht mehr gut möglich ist. Mechanische Fehler in der Faser rühren meistens von ungleichmäßiger Arbeit der Wäscher oder ähnlicher Maschinen her. Kommen auch gelegentlich von unbedachtsamem Sengen oder von während der Sengens zerstörtem Beschwermaterial, von Spannungen bei unrichtigem Falten oder teilweiser Mercerisation bei unbeaufsichtigter Langenbehandlung. Schädigungen durch chemische Agentien entstehen erstens dadurch, daß unvollkommen ausgewaschene Bestandteile der ersten Bäder mit denen des zweiten reagieren. So bewirkten durch Soda unvollständig entfernte Alkalisulfide beim Zusammentreffen mit Chlor aus Schwächung der Faser ebenso Metallsalze, welche die Bleichflüssigkeit katalysieren, die dann oberflächlich oxydieren und Oxycellulose erzeugen. Säureschädigungen kommen nur bei Material vor, welches kalandiert ist. Durch unvollständige Alkalibehandlung nicht entfernte Unreinigkeiten zeigen sich oberflächlich erst nach einiger Zeit, ebenso Mineralöle. In den verschiedenen Verarbeitungsstufen dann also die Faser größere oder kleinere Anomalien erfahren, welche sich schließlich am Ende in einem fehlerhaften Produkt ausdrücken. Aber auch die Fertigstellung der Ware unter Verbrauchsprodukt bietet noch eine Quelle zahlreicher Fehlerursachen. Da ist vor allem das Entstehen von Mißfarbe oder das Schwächen der Faser durch den Gebrauch schlechter Stärke oder Gelatine zu erwähnen. Die Stärke oft mit Schwefligsäure gebleicht wird, so ist infolge mangelhaften Auswaschens zuweilen noch von dieser Säure gelegentlich auch durch entstandene Schwefelsäure vorhanden, von nur geringe Mengen genügen, um die Stärke der Faser deutlich zu verändern. Außerdem wirkt eine die Säure auf das zum Bläuen verwendete Ultramarin ein unter Schwefelwasserstoffentwicklung, wodurch die von der Bläue verdeckte Mißfarbe wieder erscheint. Besonders gefährlich sind die Stärkesorten, die außer Dextrin auch Dextrose enthalten. Mit Säure erwärmt hand beim Trocknen oder Kalandern dunkles Karamel. Auch mäßig gewordene Stärke gibt Anlaß zu Fehlerbildungen, ebenso Gelatine, die bei keinem Stickstoffgehalt oder Peptongehalt hygroskopisch ist und zur Schimmelbildung neigt. Diese Schädigung der Faser durch Bakterientätigkeit verdient noch besondere Erwähnung. Ungereinigte Baumwolle ist feucht ja leicht durch Bakterien angreifbar. Die Faser erleidet eine Schwächung, so daß sie den Beanspruchungen in den verschiedenen Processen der Verarbeitung nicht mehr standhalten kann. Ferner finden die Bakterien im Bleichraum auf der Faser in der feuchten warmen Atmosphäre günstige Gelegenheit, die Faser zu beeinträchtigen. Besonders aber ist in den letzten Stadien der Verarbeitung eine solche Schädigung des Gewebes durch Bakterien erwiesen, indem gelegentlich ganze Schimmelpilzkulturen das Gewebe durchsetzen. Ferner können auch die Bläumaterialien, vor allem Ultramarin, dann nach Smalte Preußischblau oder Anilinfarben irgend einer Art mit sich evtl. ungewaschenem Alkali oder mit Säure unter Bildung von Mißfarben reagieren. So wird Ultramarin mit Säure Schwefelwasserstoff entwickeln, der bei Gegenwart von Metallen, wie Eisen, Blei und Zinn durch Bildung eines Metallsulfid immer Bräunung hervorruft. Schließlich genügt die Säure allein, welche die Metalle löst, Mißfarben aller Art, besonders allerdings durch nachträgliche Sulfidbildung hervorrufen. Dann zeigt gewisse Ware oft Anilinflecken, gewöhnlich an den äußeren Falten, die meistens daher rühren, daß sie neben mit Anilinschwarz gefärbten Stücken gelagert wurde. Diese dinitrototen Flecken sehen Infusen aufeinander, die von der Tätigkeit einer besonderen Bakterienart herrühren, sehr ähnlich und sind von ihnen schwer zu unterscheiden. Friedr. Martin.

Bücher-Besprechungen.

Die Appretur der Seiden-, Halbseiden- und Samtgewebe von **Walther Knapschur** in Krefeld. — Mit 21 Abbildungen. — (Bibliothek der gesamten Technik. Band 201) — Verlag von Dr. Max Jänecke in Leipzig 1912. — Preis geh. Mk 1.80.

Die unter dem Sammelnamen „Appretur" zusammengefaßten Arbeiten, die das Behandeln der Textilgewebe haben den Zweck, der Ware (nach ihrer Fertigstellung auf dem Webstuhl und in der Färberei) die für den Gebrauch unumgänglich nötig erscheinenden Eigenschaften Griff, Glanz, Festigkeit usw. zu geben. In der Seiden- und Samtindustrie sind es besonders die billigeren Erzeugnisse,

welche der Appreta bedürfen. Die Appreturarbeiten lassen sich wie folgt gruppieren: 1. Arbeiten, die eine Reinigung der Warenoberfläche herbeiführen (Sengen, Scheren, Bürsten). 2. Arbeiten, die eine Veränderung der Gefüges der Ware bezwecken (Imprägnieren mit Appreawasse, Brechen, Kalandern, Pressen). 3. Arbeiten, die das Aussehen der Warenoberfläche beeinflussen (Scheren, Rauhen, Kalandern, Pressen, Moirieren, Gaufrieren). 4. Arbeiten, die ad Vorbereitung bezw. Abschlag der Appreta dienen (Aufbäumen, Messen, Legen etc.). 5. Zwischenarbeiten (Dämpfen, Einsprengen, Befeuchten mit Wasser). — Der Autor behandelt zunächst die Appretamittel und ihre Bestimmung, hauptsächlich gebraucht werden Kartoffelmehl, Dextrin, Leim, Gelatine, Tragant, Karaghenmoos, isländisches Moos, Gummi arabicum, Glycerin usw.); daran schließt sich die Zudosierung der Appretamittel, sowie die Erwähnung der neueren leicht anhaftenden Appretatypkonzen, bei uns sogen. Appretine (aufgeschlossene Stärke). — Weiterhin gibt dann Autor einen gedrängten Überblick über alle bei Seide und Samt in Frage kommenden hauptsächlichsten Appretanwendungen; er behandelt die Appretur der Seiden- und Halbseidengewebe (Aufbäumen, Sengen, Verhalandern, Cuanderen, Klegeln, Quetschen, Spritzen, Zwischenbrechen, Spannen, Kalandern, Kalmieren, Brechen, Pressen, Messen, Legen, Aufrollen, Verpacken), dann die Appretur der Florgewebe, der Seiden- und Samtbänder, zum Schluß noch besondere Appreturverfahren, Moirieren, Gaufrieren oder Pressen, wasserdichte Appretur, feuersichere Appretur, Parfümierungen, Velourieren von Samt usw. Handschneiden aus der Stückware. Ein ausführliches alphabetisches Sachregister ermöglicht ein rasches Nachschlagen und 24 Abbildungen erleichtern das Verständnis des Textes. Wir empfehlen das gut ausgestattete, preiswerte Buch allen Interessenten.

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und d).

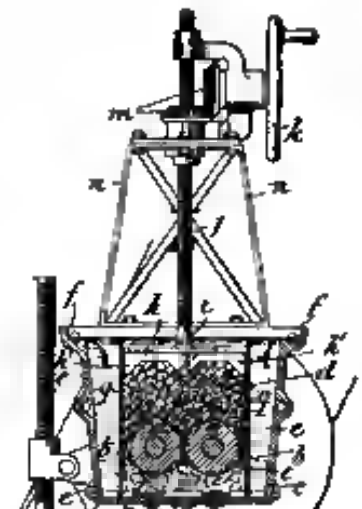
Faserstoffe. Patent 138131. P. Gisard. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden. Bisher hat man bei der Herstellung künstlicher Fäden fortlaufende Fäden dargestellt, die durch Zwirnung vereinigt wurden und sich möglichst der natürlichen Seide nähern sollten. Man hat ferner Kunstseidenfäden wie Schappen oder Bourrettenseiden behandelt, um daraus verwebbare Fäden zu erzeugen. Dieses Verfahren ist ziemlich teuer, weil es verschiedene Manipulationen erfordern, sowohl beim Zwirnen als beim Kämmen, um den Fäden die notwendige parallele Lage zu geben, die notwendig ist, wenn man die Fäden in der bei Schappe üblichen Weise behandelt. Die vorliegende Erfindung bezweckt, Gespinste herzustellen, die die übliche Stärke von Seidengespinsten von 1—3 Denlers oder von Baumwollgespinsten von 1/4—1 Denlers nicht überschreiten und daß die aus parallelen Lagen von Fäden bestehenden Gespinste ohne vorheriges Kämmen kontinuierlich oder selbsttätig erhaltenden Zwirnvorrichtungen zugeführt werden. Zu diesem Zwecke werden die künstlichen Fäden beliebiger Herkunft nach ihrem Hervortreten aus den Spinnhülsen oder den Fädenlidern in mehr oder weniger zahlreichen Gruppen auf Spulen oder Haspel von je nach dem gewünschten Länge der Lagen verschiedenem Umfange aufgewickelt. Hält man die Menge der aufgewickelten Fäden für genügend, so durchschneidet man die Fäden in einer oder mehreren Linien der Spule oder des Haspels. Man erhält so eine Lage gleicher und paralleler Fäden, die so lang sind, wie die ganze oder teilweise Länge der Spule oder des Haspels und so breit wie die Höhe des Zylinders, den sie vorher bildeten. Da die Fäden unter sich parallel sind, so können sie ohne weiteres Kämmen zu der Zwirnvorrichtung gegeben werden, wo sie wie Baumwollflocke oder Bourretta behandelt werden. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 38a und d.)

D. R.-Patent Nr. 248994 vom 1. III. 1911. Rudolf Dahlen in Gaby in Emden. Verfahren zur Herstellung von Spangen mit Befestigungsmassen aus einem einzelnen Stück aus Zelluloid oder ähnlichem Material. Aus einem Stab, welcher ungefähr die Länge der Spange und je nach der Verwendung einen runden oder vieleckigen Querschnitt besitzt, wird zunächst, zweckmäßig unter Erwärmung derselben, die zur Befestigung der Spange dienende Zunge a durch Ausschneiden oder Ausstechen mittels eines Werkzeuges gebildet, so daß sie an ihrem einen Ende noch

mit dem übrigen Teil des Stabes in Zusammenhang bleibt. Dieser übrige Teil wird hierauf in solcher Weise weiter bearbeitet, daß er die gewünschte Gestalt der fertigen Spange erhält. Bei dem dargestellten Spange geschieht dies beispielsweise dadurch, daß der übrige Teil des Stabes der Länge nach in der Mitte geteilt wird, während man beide Enden zusammenklebt, und hierauf die voneinander gebrochenen Stabteile b, d rund beiden Seiten in die auf beim Zeichnung dargestellte Form gebogen werden. Das Verschließende wird sodann aufgeschlitzt und nach unten zu beim Verschlußkrallen c, c, welche das freie Ende der Zunge a in sich aufnehmen, umgebogen. H.

D. R.-Patent Nr. 246483 vom 14. XI. 1909. Thomas Malcolm Spencer Ltd. and Morland Mitchell Dunnan in London. Maschine zum Waschen von Gummi, Guttapercha, Balata und ähnlichen Stoffen. Behufs der Erfindung, die eine Platte b bei i an dem Unterteil einer Schraubenspindel j pendelnd aufgehängt. Die Schraubenspindel kann durch Handrad k und Getriebe m, n und mit ihr die Platte d gehoben und gesenkt werden. Die Spindel j und die Bewegungsvorrichtung k, n werden von dem Rahmen a, der oben an der Maschine befestigt ist, getragen. Die in Schwingungen versetzte Platte d erteilt dem Wasser eine wagende Bewegung, die ein Ansetzen von leichteren Unreinigkeiten in dem Behälter wie es früher stattfand, verhindert oder dies Ansetzen wenigstens erheblich einschränkt, so daß die Fremdkörper in der Richtung des Pfeiles mit dem abfließenden Wasser durch die Rinne f entfernt werden. Die Platte d ist an der Unterseite zur besseren Führung des Gummis mit Rippen g versehen, die Leisten von beliebigen Querschnitt sein, hohl, gebrannt oder eben, und kann gemustert, gerieft oder mit einer Anzahl von Rippen oder Vorsprüngen versehen sein, die in der Länge oder Querrichtung verlaufen. Die Platte kann auch durchlöchert und an den Kanten mit Gummidrillen versehen sein, die sich gegen die Wände des Behälters a legen, um die Gummistücke unter der Platte zurückzuhalten, während diese sich gleichzeitig auf und ab bewegen kann. Nach beendeter Behandlung wird der Gummi oberhalb der Walzen entfernt, indem die Platte b von dem Behälter fortgenommen wird. H.



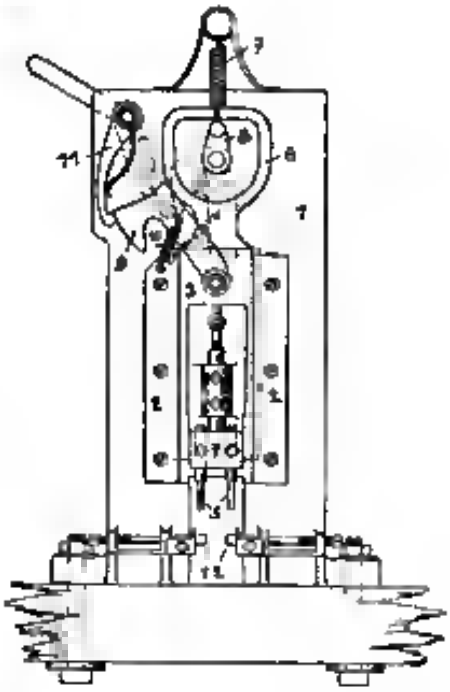
D. R.-P. Nr. 248178 vom 21. XI. 1911. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich. Verfahren zur Herstellung einer dem Kautschuk ähnlichen Substanz. Es gelingt, ein Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie es unter verschiedenen Bedingungen aus den Destillationsprodukten der Steinkohle gewonnen werden kann, unter der Einwirkung von Natrium zum größten Teile in eine kautschukähnliche Substanz überzuführen, wobei die übrigen Kohlenwasserstoffe entweder nicht verändert werden oder mit Natrium nicht abscheidbare Metallverbindungen bilden. Derartige Gemische lassen sich ebensowohl aus dem bei der Destillation der Steinkohlenteers oder dem im Kokereibetrieb direkt gewonnenen Rohbenzol, sich zwar dem sogenannten Benzolvorlauf durch fraktionierte Destillation abscheiden, als auch andererseits aus dem durch Kompression oder Absorption oder Abkühlung oder durch Vereinigung dieser Methoden in bekannter Weise gewonnenen Produkte auf dem gleichen Wege erhalten. In beiden Produkten dürfte nach den Angaben der Literatur (z. B. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chem., Bd. I, 1907, Teil I, Seite 534) 1,3-Butadien enthalten sein, welchem vermutlich die Kautschukbildung zuzuschreiben ist, daneben finden sich aber auch in diesem Produkt Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung; ferner der von Kumanow und Spilda (Ber. d. deutschen Chem. Ges. 29, 652 [1896]) als zyklischer ungesättigter Kohlenwasserstoff erkannte Cyklopentadien und endlich Kohlenwasserstoffe mit ungesättigtem Charakter unbekannter Konstitution. Rohbenzolvorlauf z. B., welcher zuvor nach bekannten Methoden vom Schwefelkohlenstoff befreit worden ist, wird der fraktionierten Destillation unterworfen, und diese unter Anwendung einer Kühlertemperatur von mindestens —10° C. so lange fortgesetzt, bis die übergehenden Dämpfe eine Temperatur von 25° C. aufweisen. Hierauf werden 100 Teile des Destillates mit 2 Teilen Natrium, welches zweckmäßig in Form von Draht oder Band anzuwenden ist,

verreibt und bei Tagestemperatur sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit erfolgt die Abscheidung der Natriumverbindungen des Acetylenkohlenwasserstoffs in Form einer weißen bis grünlichgrauen Pulvers, welches sich leicht zu Boden setzt, worauf die Polymerisation der übrigen Kohlenwasserstoffe beginnt und schließlich den Inhalt des Gefäßes in eine gallertartige Masse verwandelt. Sobald keine weitere Verdickung der letzteren mehr erfolgt, verdünnt man das Gemisch mit Benzol, entfernt durch Dekantieren oder Filtrieren die Natriumverbindungen und fällt den Kautschuk mit Alkohol aus der Benzollösung. Die Gegenwart von geringen Mengen Ammoniak beschleunigt die Polymerisation. K.

D. R. P. Patent Nr. 248399 vom 24. III. 1911. Farben-fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Durchführung und Vervollständigung der Polymerisation von in Kautschuk oder kautschukähnlicher Substanz überführbaren Butadienen, sowie Homologen und Analogen. Es wurde gefunden, daß die Polymerisation der gesamten Kohlenwasserstoffe sich dadurch dauernd einleiten läßt, daß man diese Reaktion unter Zusatz von natürlichem Kautschuk oder kautschukartigen Substanzen ausführt. Man legt z. B. zu 100 Teilen der kautschukartigen Masse, die mit Hilfe von Natrium aus Butadien erhalten worden ist, 100 Teile durch Addition verflüssigtes Butadien und läßt die Masse sich selbst. Nach einiger Zeit ist quantitative Polymerisation erfolgt. — Zu 1000 Teilen durch Polymerisation von β,γ-Dimethylbutadien erhaltenen Produkt gibt man 1000 Teile Dimethylbutadien. Der Kohlenwasserstoff wird völlig von dem Kautschuk aufgesogen. Man erwärmt nun die Masse 1 Woche lang im geschlossenen Gefäß auf 70°, nach dieser Zeit ist der Kohlenwasserstoff verschwunden, und man erhält eine klebrige kautschukartige Substanz. K.

Patent Nr. 82919. Brüder Lax, Erste Prager Zelluloidkammfabrik in Prag. Verfahren zur Herstellung von Imitationsarbeiten aus Zelluloid. Aus einer Zelluloidplatte wird ein Streifen ausgestanzt, der aus einem mittleren Längsteil 1 und dünneren Seitenteilen 2 besteht, die von den Enden des Mittelteils 1 bis nahe zur Mitte reichen. Die Enden 4 und 5 sind dem Schlangenschwanz bzw. Sedlungenkopf entsprechend gestanzt. Vorteilhaft sind die Seitenteile von dem Mittelteil durch Rillen 6 oder Schlitze getrennt. Der Streifen wird erwärmt und dann ringförmig zusammengebogen. H.

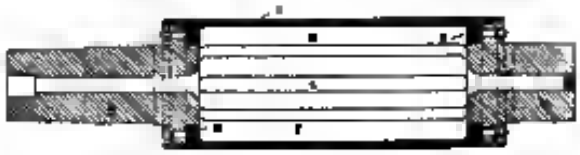
Patent Nr. 83216. Adolf Gedenberg in Bonn (Galizien). Verfahren zur Herstellung von Zahnbürsten aus Federfahnen. Am Zahnder 1 sind nach-



stellbare Führungsleisten 2 angeordnet, welche einem Kreuzkopf 3 zur Führung dienen, an dem ein Messerkopf 4 wie zwei Messern 5 befestigt ist. Der obere Teil des Kreuzkopfes bei ab Rahmen 6 ausgebildet, welcher mittels Schraubenfeder 7 nach oben gezogen wird und in der dargestellten Stellung die unbehinderte Drehung der ständig umlaufenden Kurbel 8 gewährt. An dem Kreuzkopf 3 ist ein Schaltstück 9 drehbar gelagert, das durch Feder 10 in die versenkbaren Lage gezogen wird und mittels eines Hebels 11 der mit einem Trinkhebel verbunden ist, in die vertikale Lage, welche gestrichelt angedeutet ist, gedreht werden kann. Hierdurch dringt das Schaltstück in die Bahn der Kurbel 8 so daß der Kreuzkopf abwärts bewegt wird. Herbei schneiden die Messer 4 die auf einer beweglichen Auflager 12 gebrachten Fäden in der erforderlichen Weise zu. H.

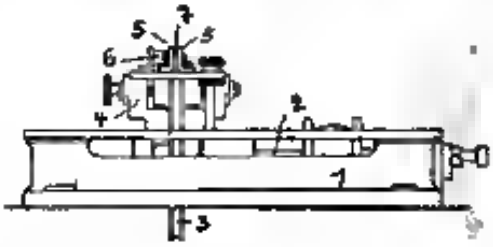
Schwalarrierdrehpatent Nr. 53969. Serpolex Radszyl Ringlas und Béla Lieder in Budapest (Ungarn). Verfahren zur Herstellung eines widerstandsfähigen duplizierbaren für Isolierzwecke. Papier wird in kaltem Wasser geweicht, dann in heißem Wasser aufgekocht, nochmal geweicht, zerschlissen, ausgepreßt, wieder kalt zerreißen und das so erhaltene Masse wird unter fortwährendem Kneten nacheinander Leim und Stärke beigemischt, die sich die Masse zusammenballt, worauf man noch Wasserglas, Chlorzink und Zinkoxyd hinzugibt und das Ganze zu Formstücken verarbeitet. K.

Französ. Patent Nr. 435868. Société A. Oller & Cie. in Frankreich. Walze für Maschinen zum Bearbeiten von Kautschuk, Zellulosid oder ähnlichen Stoffen. Der



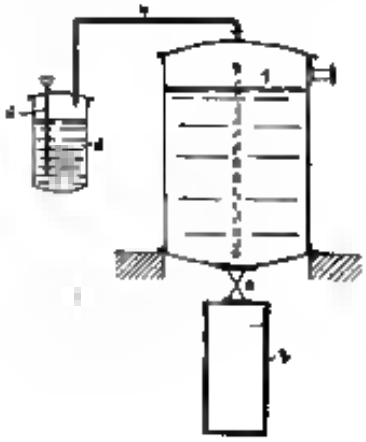
Walzenkörper 1 besteht aus einem dünnwandigen Zylinder, der durch innere radiale Rippen 2 verstärkt ist. Die Zapfen 3 und 4 passen genau in Ausbohrungen an den Enden des Körpers 1 und sind zu inneren Flanschen 5 mittels Schrauben befestigt. H.

Französ. Patent Nr. 436521. Émile Médéric Ferrari in Frankreich. Maschine zum Schneiden von Gummiplatten von Flaschenverschlüssen. In einem Tisch 1 ist eine Welle 2 gelagert, welche eine Schleifscheibe 3 trägt. Auf dem Tisch befindet



sich ein einstellbarer Halter 4 mit Führungsplatten 5, die durch eine Blattfeder 6 gegen einander gedrückt und durch eine Leiste 7 entsprechend der Dicke des Flachbeinstabes getrennt werden. Beim Hindurchführen zwischen Platten 6 unterhalb Leiste 7 werden die Flachbeinstäbe durch Scheibe 3 völlig eben geschliffen. H.

Französ. Patent Nr. 436538. Emil Industriewerke in Deutschland. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung massiver Körper aus glasartigen Massen, insbesondere Aus-



Digitized by Google

zylzellulose. In einem völlig geschlossenen Kessel 1 befindet sich eine Lösung von Azetylzellulose in Aceton. Am Boden des Kessels sind mittels Hähne 2 Formen 3 angeschlossen, welche aus porösem Material hergestellt sind. Um eine Verdampfung des Lösungsmittels im Kessel 1 zu verhindern, ist dieser durch Rohr 4 mit einem Behälter 5 verbunden, welcher Aceton enthält. In diesen kann Luft nur durch ein unterhalb des Flüssigkeitsspiegels mündendes Rohr 6 eintreten, muß daher die Flüssigkeit passieren. Beim Öffnen von Hahn 2 läßt sich die Form 3 mit der Flüssigkeit das Lösungsmittel verdampft durch die Formwandungen hindurch, so daß die Azetylzellulose erstarrt. In dem Maße wie das Volumen des Formhalses abnimmt, fließt weiterhin Flüssigkeit nach, bis die Form völlig mit Masse gefüllt ist. Das Verdampfen des Lösungsmittels kann durch einen Strom warmer Luft, der die Form umspült, beschleunigt werden. H

Friedrichsdorfer Patent Nr 436895. Société Bonnaud Frères in Pontarlier. Vorrichtung zum Formen von Gegenständen aus Zelluloid oder ähnlichen Massen. Auf einer Platte 1 wird ein Zelluloidstreifen erweicht, indem aus zahlreichen

feinen Oeffnungen Dampf auf ihn gespritzt wird. Der Streifen wird sodann auf eine Platte 2 geschoben, die in eine Form 3, z. B. ein Rohr übergeht. Auf dieser Platte 2 rollt sich der passend zugeschnittene Streifen zu einem der Form 3 entsprechenden Sack zusammen. Das Ende 1 der Form 3 ist von einem Kühler 4 umgeben und mit Löchern versehen, durch welche das im Kühler enthaltene Wasser auf das geformte Rohr treten kann, so daß dieses erstarrt. H

Französisches Patent Nr 136 918. Vincent Tonnelier in Frankreich. Verfahren zum Befestigen von Metallteilen an Zelluloidgegenständen. Auf dem Metallteil 1 wird eine Zelluloidscheibe 2 angeheftet oder in ähnlicher Weise befestigt. Der

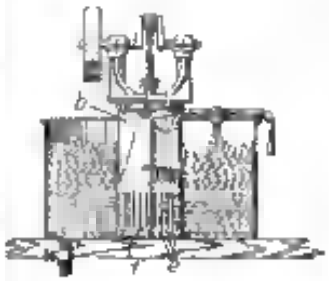
Zelluloidgegenstand 3 wird mit einer Aussparung 4 versehen, in welche die Scheibe 2 genau paßt, so daß nur der Metallteil aus der Fläche des Gegenstandes herausragt. Hierauf wird die Scheibe 2 in der Aussparung 4 mittels eines Klebemittels mit dem Gegenstand 3 verbunden. H

Britisches Patent Nr 281 [illegible]/1910. Walter Edwin Windsor Richards in London. Gegenstände aus Alt- und Neuhartmischung aus Altkautschuk. Ein Gemisch von Altkautschuk und Asbest wird in zerkleinertem Zustande vor seiner Formung und dem Zusatze von Schwefel unter Umrühren so hoch erhitzt, bis der Kautschuk erhärtet, dann mit Schwefel versetzt, geformt und vulkanisiert. Will man Kautschuk aus einem harzigen Gemisch regenerieren, so wird das Gemisch mit einem Lösungsmittel für den Kautschuk behandelt und die Kautschuklösung abgeschieden. K.

Britisches Patent Nr 1124/1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co in Elberfeld. Herstellung von Kautschuk. Die Polymerisierung des Butadiens, seiner Homologen und Substitutionsprodukte wird durch Zusatz organischer Substanzen wie Stärke, Harnstoff, Eiweiß, Hämoglobin, Glycerin und dergl gefördert. K.

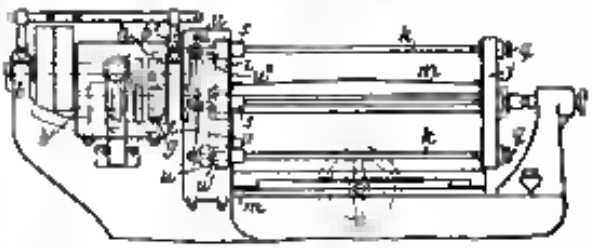
Britisches Patent Nr 5258 a J 1911. Edward Stephenson in Westminster. Walzwerk für Kautschuk. Das Lager 3 der Walze 1 ist an dem Maschinengestell fest, während Lager 4 der beweglichen Walze 2 auf einer Führung am Gestell verschiebbar ist. Unterhalb der Lager 3 ist in jeder Walzenende eine Stahlspindel 5 durch die Maschinengestelle geführt, die am Lager 4 mittels eines Keils befestigt ist. Diese Spindeln nehmen den Walzendruck auf und dienen gleichzeitig zum Einstellen von Walze 2, indem ein auf das vordere, mit Gewinde versehene Ende der Spindel gesetzter Schneckenrad 7 besser Nähe als Mutter ungehindert durch eine Schnecke 8 gedreht wird. Zwischen dem Lager 4 und einer auf die Spindel 5 geschraubten Mutter kann eine Schraubenfeder angeordnet sein, welche ein Nachgeben der Walze 2 bei übermäßigem Widerstande gestattet. H

Britisches Patent Nr 251b v J 1911. Harold Nathaniel Anser Drew in Prahran (Victoria) Australien. Maschine zum Auflösen von Kautschuk. In einem geschlossenen Behälter, der das zerkleinerte Kautschuk und das Lösungsmittel enthält, ist ein Zylinder b angeordnet, in dem sich ein Kolben mit selbsttätigen Ventilen auf- und abwärts bewegt. Der Zylinder d ist unten mit Längsschlitzen e versehen und wird von einem gleichartig geschlitzten Zylinder f umgeben, der zur



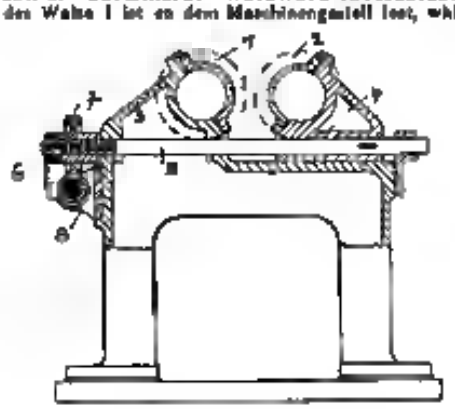
Verstellung der Schlitzweite auf dem Zylinder d gedreht werden kann. Als Ersatz der Schlitze kann Drahtgewebe verwendet werden. Die Kautschukstücke und das Lösungsmittel werden beim Aufwärtshube des Kolbens durch die Schlitzöffnungen gelangen, beim Abwärtshube durch die Kolbenventile über den Kolben und beim nächsten Aufwärtshube durch ein oben am Zylinder b angeschlossenes Rohr in den Behälter wieder zurück. N

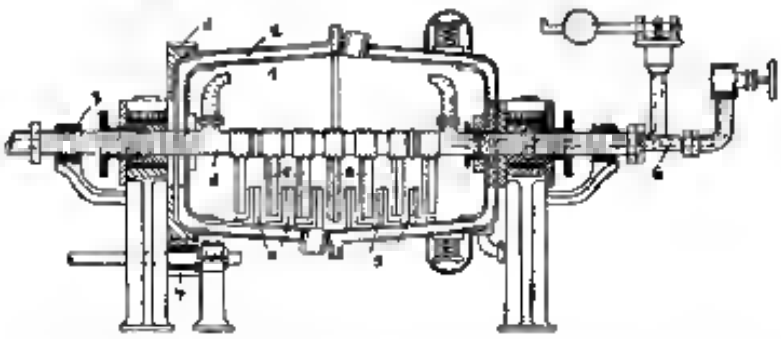
Britisches Patent Nr 3050 a J 1911. Andrew Bridge in Castleton (Lancashire) Engl. Maschine zum Schneiden von Kautschukplatten aus Kautschukblöcken. Mehrere Schlauchhorne d sind auswechselbar an den Platten 1, 2 befestigt, welche abwechselnd gedreht werden und die auf den Dornen befindlichen Kautschukschläuche zum Schneiden befördern. Die Dorne werden während des Schneidens in Umdrehung versetzt, indem Zahnräder u, welche mit einem ständig umlaufenden Rade p kämmen, durch Kupplungen u¹ mit den drehbaren Dornhalter n gekuppelt werden. Dies



geschieht durch eine Kurvenscheibe t, sobald der Dorn zu den auf einem Halter w befestigten Messern gelangt, welche selbsttätig oder von Hand vorgeschoben werden. Das Rad p ist auf eine Welle b¹ gelagert, welche die Welle b¹ umgibt und wird durch Räder h, g von der Hauptwelle d getrieben. Die Dorne werden von Platte j mittels kehrend angeordneter Spinnen q getragen. Während ein Schlauch verarbeitet wird, dann der nachgeschobene von den Trägern l j entfernt und durch einen neuen ersetzt werden, so daß die Maschine völlig kontinuierlich arbeitet. H

Britisches Patent Nr 4763 a J 1911. Charles Blair in Sterkport. Maschine zum Regenerieren von Kautschuk. Eine Trommel 1 mit Heizmantel 2 dreht sich um eine feste Achse 3. Der Antrieb erfolgt durch ein Zahnrad 4, das mit einem in der Trommel sitzenden Rade 5 kämmt. Die Achse 3 ist an beiden Enden durchbohrt, durch Rohr 6 wird Dampf und durch Bohrung 7





Wasser oder eine sonstige Flüssigkeit eingeführt. Zwischen feste Führungen 4 auf der Achse 3 greifen Arme 9 welche an der Trommel befestigt sind so daß der Trommelinhalt gut durchgeführt wird. H

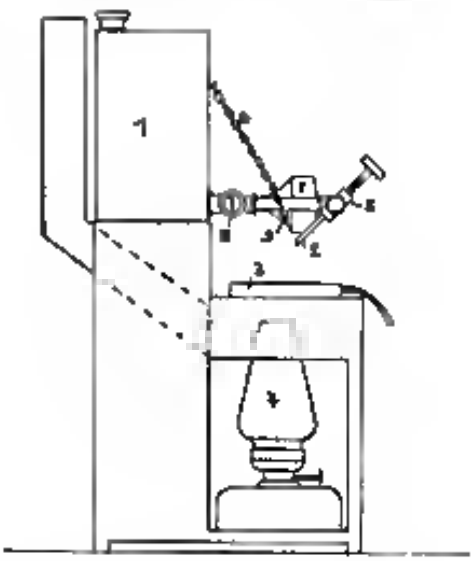
Britischer Patent Nr 5395/1911 John Grauer Crumpholl in Isleworth (Middlesex) Herstellung von thermoplastischen Kunstmassen Seegras wird in Ammoniak 4d Stunden lang gekocht hierauf getrocknet mit einem Oel (Naphtha) Harz- oder Terpentinöl, Schwefel und Gummi oder Guttapercha oder dergl gemischt und vulkanisiert. G

Britischer Patent Nr 5396/1911 John Stuart Compholl in Isleworth (Middlesex). Herstellung von Kunstmassen Dichtungsmaterial oder dergl. Seegras wird mit Ammoniak gekocht, mit Füller und Füllmaterialien gemischt beim Erhitzen gerührt, indem in heißem Zustande evakuiert unter Druck gesetzt und ganz oder teilweise vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr 5673/1911 Gustav Schulz in Moorkosten Masse zur Herstellung von Fußböden Man mischt Magnesit, Holzmehl, Farbstoff Chlormagnesium, Phosphorsäure, Oele und den Rückstand von gekochtem Leinöl. K.

Britisches Patent Nr 5812/1911 Thomas Daniel Kelly in Southwood on Sea (Essex) Gewinnung von Zellulose und dergl Man brennt und mahlt Feuerstein oder Sand zu einem Mehl und Mischt wässrig brennt und mahlt Ton worauf man die beiden Pulver mischt. K.

Britisches Patent Nr 9190 v J 1911 Oliver William Sorlien in Stavanger (Norwegen) Vorrichtung zum Räuchern von Kautschuk In dem Behälter 1 ist Kreosot enthalten das durch ein Rohr 2 auf eine Platte 3 tropft, welche von einer Lampe 4 erhitzt wird. Die auftretende Menge Kreosot kann durch ein Nadelventil 5 genau geregelt werden. Ein am Behälter 1 vorgesehener Hahn 6 trägt einen schweren Hebel 7 welcher mittels



einer Kette 8 derart gehalten wird, daß der Hahn geöffnet ist. Die Befestigung der Kette am Hebel 7 wird von einem Hahn 9 aus leicht schmelzendem Metall gebildet. Entzündet sich das Kreosot, dann bringt die Flamme den Hahn 9 zum Schmelzen, der Hebel 7 dreht sich nach unten und verhindert den weiteren Austritt von Kreosot. Die Vorrichtung soll so einem Trockenschrank verwendet werden, oder bei einem Erhitzer von dem warme Luft in eine Trockenkammer geleitet wird. H

Britischer Patent Nr 12746/1911 Leon Louis Theodore Lechat in Oullins (Frankreich) Herstellung einer Zellulosedrehrirre Gelatine Kasein oder ein Gemisch beider wird mit einer Kieselsäurelösung behandelt. Zwecks Herstellung der letzteren kocht man z B ein Gemisch von Natriumsulfat, Wasser Salzsäure und Glycerin. Diese Lösung mischt man mit der Eiweißlösung indem man die erstere in die Eiweißlösung allmählich einträgt. K

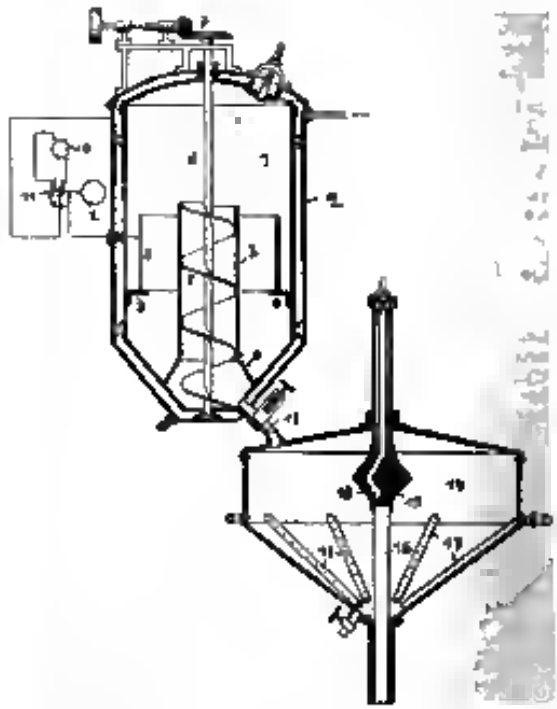
Britisches Patent Nr 14856/1911 Sadwalamalandas Paloor Nr 23037 Edward Ededdirlur in Fr in Vrarijiliar Glas. Glasplatten werden mit Hilfe von Alkohol behandelter Gelatine oder mit Azeton (Amylazetat usw) behandelten Zelluloid aufeinander gebracht (befestigt). K.

Britischer Patent Nr 19702 v J 1911 Sorlid A Oller & Co. in Christiania Kessel-presse. Der Pressenfuß mit dem Druckwasserzylinder ist durch Spindeln mit dem oberen Widerlager der Presse zu binden, an dem mittels Schlußschrauben mehrere Zwischenplatten aufgehängt sind welche die Vulkanisierformen tragen. Eine auf dem oberen Widerlager vorgesehene hydraulische Hebevorrichtung dient zur Bewegung eines Kessels, der mit der unteren beweglichen Platte durch Klappschrauben verbunden werden kann. Die ringförmigen Formen sind an den Zwischenplatten befestigt und mittelst Plattenfedern welche beim Oeffnen der Formen die Formkerne abheben so daß die vulkanisierten Gegenstände ohne weiteres aus den Formen herausgenommen werden können. H.

Britisches Patent Nr 19739 v J 1910. Rudolf Henry Torrey in Trenilleigh bei Bovey on-Tweed (Devonshire) Engl. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Kautschukhaltigen. Die gemahlenen Kautschukhaltigen werden mit einem flüchtigen Stoff gemischt, der bei einer unterhalb der Vulkanisiertemperatur liegenden Temperatur verdampft und das Kautschuk nicht angreift. Geeignet ist z. B. Kampfer. Die Menge der Beimischung hängt von dem Feinheitsgrade der Abfälle ab. Sind diese fein gemahlen, dann ist wenig, bei gröberem Korn mehr erforderlich, im Mittel etwa [illegible]%. Die Mischung wird in der üblichen Weise in Formen gefüllt gepreßt und erhitzt sowie unter Druck abgekühlt. H

Holländisches Patent Nr 20129/1911 Rechgummi-Verwertungsgesellschaft m. b. H. in Hamburg Verarbeitung von Rohgummi oder Kautschuk. Die durch Erhitzen weich gemachten Rohstoffe werden mit gemahlenem Kieselgur in Körnerform innig gemischt und alsdann vulkanisiert. K.

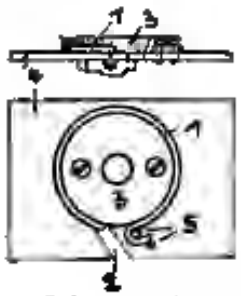
Britisches Patent Nr 21566 v J 1911 Friedrich William Goldy in London Vorrichtung zum Begasen von Kautschuk In dem Kessel 1 mit Heizmantel 2 ist ein Rohr 3 mit Stützen 4 angeordnet welches eine Schnecke 5 enthält, die mittels Welle 6 und Zahnräder 7 gedreht wird. Das Rohr 3 umgibt eine zylindrische Elektrode 8 aus Zink die auf Tragen 9 aus Isolermaterial gelagert ist. Von der Elektrizitätsquelle 10 ist der Strom über einen Stromwender 11 zum Kessel sowie zur Elektrode 8 geführt, so daß er zwischen beiden durch die den Kessel auffüllende



Masse hindurchtritt. Dieser besteht aus 100 Gewichtsteilen zerkleinertem Kautschuk, 500 Wasser 30 kaust. Alkali, z. B. Kalium- oder Natriumhydrat und [illegible] Teil Chinoxydhydrat. Durch in den Heizmantel 2 geleiteten Dampf wird die Masse auf etwa 180° C erhitzt. Ein Uhrwerk 12 verstellt den Stromwender 11 derart daß die Stromrichtung alle fünf Minuten umgekehrt wird. Die Schnecke 5 bewirkt eine kräftige Zirkulation des zu elektrolysierenden Mittels. Durch Rohr 13 ist der Kessel 1 mit einem Waschapparat 14 verbunden, in dem der Kautschuk nach dem Regenerieren ausgewaschen wird. Hierzu wird durch einen Drahtkörper 15 in einem seitlich verschiebbaren Rohr 16 Wasser eingelassen und durch Rohre 17 Dampf. Nach einer gewissen Zeit sendet man Rohr 16, so daß die Flüssigkeit durch den Körper 15 hindurch rückfließen kann während der Kautschuk im Apparat entschlammt. Nunmehr wird Rohr 16 wieder gehoben und frisches Wasser eingelassen. Die drehbare Rohr 18 durch welches das Wasser in Rohr 16 gelangt, dient zum Betätigen des Drahtkörpers 15. H

Britisches Patent Nr 23589/1911 Alfred Pilzum in Paris. Herstellung von Kautschuk Kautschuk Bougier Spülbehälter und andere reinigende Instrumente Zur Anfertigung der genannten Gegenstände verwendet man ein Gemisch von Zellulose (Viskose, Nitrozellulose, Azetylzellulose oder Gelatine) mit Glycerin, Oel, Fett oder dergl. K.

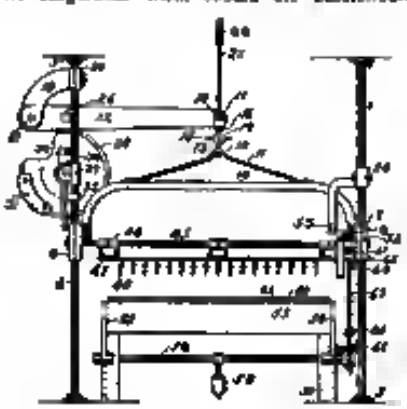
Digitized by Google



Ballenkern Patent No 246684 v. J. 1911 William Oliver Chisholm in Glasgow. Herstellung von Zellulosedringen. Faserstoffbahnen werden auf einer Hetzglatte erweicht, auf der sich die Formen befinden. Hierauf wird ein Ende der weichen Streifen 1 durch einen Schlitz 2 der Form geführt und umgebogen, der Streifen um die Platte 3 gelegt, welche auf Platte 4 aufgeschraubt ist, und das freie Ende zwischen den Stiften 5 gebogen. Nach dem Abkühlen kann der fertige Ring von der Form entfernt werden. H.

Brillenkasten Patent Nr. 636/1912. Karl Bodenmann in Dresden-Laubegast. Herstellung leichter und widerstandsfähiger Körper. Gemahlene Naphthalinrückstände und Füllstoffe werden gemischt und erhitzt sowie geprellt. Eventuell wird die Masse vulkanisiert. K.

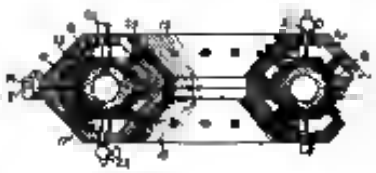
Amerikanischer Patent Nr. 1015098. John W. Dammann in Adams (Ohio) V. St. A. Tauchmaschine. In Stangen 1, 2 und Traversen 7, 8 gelagert, die durch eine Querleiste 10 miteinander verbunden sind. Dieser hängt an einem Seil 23, das über Rolle 21 geführt ist und am freien Ende ein Gewicht trägt, durch das die Traversen 7, 8 mit der an ihnen befestigten Tasche ausbalanziert sind. Ein in Armen 19 gelagerter Hebel 22 greift an einer Gabel 17 an, die an dem Traghügel 13 für den Balken 14 befestigt ist, und wird durch eine Kurvenscheibe 29, welche auf einer Rolle 26 am Hebel 22 wirkt, gedreht. Die Scheibe 29 ist mit ihrer Welle durch eine Klauenkupplung verbunden, die nach einer bestimmten Zeit ausgerückt wird, sobald ein zusammenhängender Anschlag



auf einer parallelen Welle, die schnell verschoben wird, gegen einen Ausrückhebel trifft. Die Traversen 7 und 8 tragen eine drehbare Welle 43, an der Träger 11 für eine Platte 17 mit der Tauchformen 48 aufgehängt sind. Die Welle 11 kann gedreht werden, wodurch die Platte 47 nach oben gewendet wird, indem ein mit einem Zahnrade auf der Welle 43 übermendes Zahnsegment an einem Hebel 41 durch Auftreffen einer Rolle 42 am Hebel 41 auf einen Anschlag 53 gedreht wird. Der Behälter 54 für die Kautschuklösung ist durch Deckel 14 aus Aluminiumblech verschlossen, die an Hebeln 59 befestigt sind. Diese werden beim Senken der Traversen 7, 8 durch Stangen 63 gedreht, so daß die Deckel zur Seite geschwenkt werden und dadurch beim Anheben der Traversen unter dem Einfluss von Gewichten 58 wieder in die Schlußlage zurück. Die Maschine arbeitet folgendermaßen: Der Hebel 22 wird durch Scheibe 29 derart gedreht, daß die Traversen 7, 8 sich senken. Hierbei öffnen sich die Deckel 60 und die Formen 48 werden in die Kautschuklösung getaucht. Nunmehr gehen die Traversen wieder nach oben, die Deckel 60 legen sich auf den Behälter 59 und die Platte 47 wird durch Drehen der Welle 43 umgewendet. Endlich gehen die Traversen nun wieder abwärts, Platte 47 wird nach unten gedreht und der Vorgang wiederholt sich, bis die Kupplung im Antrieb der Scheibe 29 ausgerückt und damit die Maschine abgestellt wird. H.

Amerikanischer Patent Nr. 1017482. John Turner und Anthony Bentonite Uxbridge (Middlesex), Engl. Verfahren zur Herstellung von Tauchgefäßen. In einer Form a wird aus unvulkanisierten Kautschukmasse eine Halbhohlkugel a geformt, indem eine Matrize angewendet wird, welche in die Führung f paßt und den Hohlraum des Hohlballes a genau ausfüllt. Der geformte Ballteil wird in der Form völlig oder zur unvollständig vulkanisiert. Zwei solche Ballteile werden sodann an den Flächen g mit Guttaperchalösung bestrichen, nach Einfüllen eines Treibmittels zusammengepreßt und in einer etwas kleineren Form nochmals erhitzt. Hierbei wird die Vulkanisation vollendet. Der fertige Ball wird dann aufgeblasen. Mit Vorteil wird an Stelle eines Treibmittels eine Kautschukblase benutzt, welche mit Luft gefüllt von den Halbkugeln umgeben wird. Beim Erhitzen des Balles in der Form preßt diese Blase den Kautschuk gegen die Formwandung. Die Blase besitzt einen Verschlußpfropfen aus Guttapercha an der Außenfläche, durch den hindurch die Nadel der Blasvorrichtung eingeführt wird. Nach dem Aufblasen erwärmt man diesen Pfropfen von außen unter gleichzeitigem Herausziehen der Nadel. Hierdurch wird die Stichöffnung verklebt, außerdem die Guttapercha zwischen der Blase und der Innenwand des Balles auf eine größere Fläche verteilt. Der Ball soll durchaus gleichmäßige Wandstärke und keine größere vorspringende Stelle (Pfropfen) aufweisen, durch welche der Schwerpunkt aus dem Zentrum verlegt wird. H.

Amerikanischer Patent Nr. 1012806. William A. McCool in Beaver Falls (Pennsylvania) V. St. A. Vulkanisierofen. Die Form besteht aus zwei Formplatten 12 und 13, die durch Klappschrauben 14 verbunden werden können. Die Platten



sind hohl und werden mittels Dampf geheizt. Die innere Wandung 18 und die äußere 19 sind durch Stücke 24 verbunden, welche mit den Wandungen aus einem Stück bestehen können und feine Schlitzen 29 besitzen. Durch diese können die bei der Vulkanisation entstehenden Gase ohne weiteres entweichen. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Die bedeckte Beförderung von Papiergarn. (Nachdruck verboten.) In der letzten Sitzung der ständigen Tarifkommission des deutschen Eisenbahnen stand u. a. ein Antrag der königlichen Eisenbahndirektion Elberfeld, Papiergarn unter diejenigen Güter aufzunehmen, für die gewöhnlich bedeckte Wagen gestellt werden dürfen, zur Beratung. Die Berichterstattung hierüber hatte die königliche Generaldirektion der sächsischen Staatseisenbahnen übernommen, welche u. a. folgendes ausführte:

Papiergarn wird aus Papierstreifen gesponnen. Das Papier, der zur Anfertigung dieses Garnes dient, ist teils reines Zellulosepapier, teils aus Zellulose und Holzstoff gemischt. Das Papiergarn wird teils als Isoliermaterial in der Kabelfabrikation (Kabelgarn), teils als Spinnstoff, vorwiegend zur Herstellung von Teppichen, Schürzen und Säcken, in der Textilfabrikation meist in Verbindung mit anderen Spinnstoffen verwendet (Verwebgarn). Das Kabelgarn ist zur Herstellung von Geweben nicht geeignet. Fabriken für Papiergarn herstellen befinden sich, soweit sich ermitteln ließ, gegenwärtig in Hämmern bei Wipperfürth, in Adorf in Sachsen und in Neidenfels (Pfalz). Die Fabrik in Hämmern nennt ihr Erzeugnis Stilonite, die Fabrik in Adorf Xylinite.

Die Fabrik in Adorf stellt auch Papiergarn mit einer dünnen Auflage von Baumwolle her, das sie Textilose nennt und das ausschließlich zur Herstellung von Säcken dient. Sie hat eine Zweigniederlassung für die Fabrikation von Textilose in Oppele errichtet, die den Betrieb in nächster Zeit eröffnen wird. Die Textilose wird vorwiegend in der Fabrik selbst zu Säcken verarbeitet, jedoch zu einem Teil auch als Garnsaal versandt. Das Papiergarn konkurriert mit allen Garnen aus Spinnstoffen, die zu den gleichen Zwecken verwendet werden, hauptsächlich aber dient es als Ersatz für das Jutegarn, dem es an Haltbarkeit nachsteht, vor dem es jedoch den Vorzug größerer Gleichmäßigkeit und Glätte der Fäden besitzt. Nach dem Gewicht stehen sich Papiergarn und Jutegarn im Preise ungefähr gleich. Die Preisangaben, die für beide Garne gemacht worden sind, halten sich zwischen 15 und 100 Mk. für 100 kg. Der Preis des Jutegarns schwankt mit den Preisen des Rohjute ziemlich erheblich; der Preis des Papiergarns soll sich im allgemeinen nach dem des Jutegarns richten. Das Papiergarn ist indessen deshalb billiger als das Jutegarn, weil es wesentlich leichter ist. Von Jutegarn können in einem gewöhnlichen bedeckten Wagen 14—15 Tonnen geladen, mit Papiergarn kann dagegen der Ladegewicht dieser Wagen nicht ausgenutzt werden. Die königliche Eisenbahndirektion Elberfeld hat durch eine Probeverwiegung von Papiergarn in Ballen ein Gewicht von ungefähr 160 kg für 1 cbm und bei einer Probeverladung festgestellt, daß ein gewöhnliches bedecktes Wagen von 11 cbm Laderaum, der dem ein Höchstraum von 41 cbm unausgenutzt bleiben müßte, 6600 kg faßte. In der Regel können nach ihren Ermittelungen nur annähernd 7 Tonnen, um größere Garne bis zu 8 Tonnen in einem solchen Wagen untergebracht werden. Auf 1 cbm wurden hiernach 155 kg entfallen. Weitere Ermittelungen, die über den Versand der Fabriken in Hämmern und Adorf angestellt worden sind, haben dieses Ergebnis, sowohl es sich um Verwebgarn handelt, im

Google

wesentlichen bestätigt. Die Fabrik in Naidenfels versendet nur Stückgut. Kabelgarn ist dagegen nicht sperrig, ein von der Fabrik in Hämmern versandter gewöhnlicher bedrehter Wagen von 11 115 ohm war mit 11 056 kg beladen. Die Verladung des Papiergarns in offene Wagen ist nicht möglich, weil es gegen Nässe außerordentlich empfindlich ist und durch Benässung unter Umständen völlig entwertet werden kann. Wagendecken würden keinen zureichenden Schutz bieten. Wenn auch der Versand von Papiergarn in Ladungen noch nicht bedeutend so sein erstickt, so würde doch wesentlich von der Fabrik in Hämmern häufiger Posten von 1000 Tonnen und mehr an einen Empfänger versandt, die jetzt getrennt und nach der Nebenklasse abgefertigt werden müssen. Dieser Frachtverteuerung ist um so fühlbarer, ob das Papiergarn nur von wenigen Fabriken erzeugt wird und häufig auf weite Entfernungen verfrachtet werden muß. Der Wettbewerb gegen das Jutegarn wird den Papiergarnfabriken dadurch wesentlich erschwert. Für zehn Tonnen Papiergarn sind nur gefähr 53 m erforderlich, die größeren der gedeckten Wagen würden daher diese Menge aufnehmen können. Bei dieser Sachlage ist es billig, für Papiergarn gedrängtere bedeckte Wagen zu stellen, um die Wettbewerbsverhältnisse zwischen Papiergarn und Jutegarn einigermaßen auszugleichen. Das wesentlich wertvollere Baumwollgarn, mit dem Papiergarn ebenfalls konkurriert, ist in das Verzeichnis III bereits aufgenommen worden. Dem reinen Papiergarn wird das mit einer Baumwollauflage versehene gleichzustellen sein. Dagegen wäre das sperrige Kabelgarn auszuschließen.

Die berichterstattende Verwaltung beantragte darauf, in das Verzeichnis III aufzunehmen „Papiergarn auch mit Baumwollauflage versponnenes Kabelgarn."

In der Diskussion hierüber wurde von einer Seite betont, daß im vorliegenden Falle bei dem ziemlich hohen Preise und dem nur geringen Versand kein besonderes wirtschaftliches Bedürfnis vorzuliegen scheine. Bei Annahme des Antrags würde man lediglich zu Ungunsten des Jutegarns in den Wettbewerb dieses Artikels mit dem Papiergarn eingreifen. Im übrigen werde eine nähere Begründung für die empfohlene gleichzeitige Einbeziehung der Textilnase vermißt. Der Hinweis, daß Baumwollgarn bereits entsprechend begünstigt sei, sei nicht berechtigt. Bei Gewährung größerer gedeckter Wagen sei gerade die bedrängte Lage der Industrie sehr ausschlaggebend gewesen. In dieser Hinsicht sei bei dem Papiergarn bisjetzt nichts vorgebracht und werde vor Ablehnung des Antrags erwartet. Von der Antragstellerin wurde darauf hingewiesen, daß es sich um einen neuen Artikel handle, die zurzeitgemäß mit einem bisher nicht vorhandenen in Wettbewerb trete. Da man so frühe nicht kennen konnten, hat die Gütelisten auch nicht berücksichtigen. Das Jutegarn werde ihr wegen der besseren Hochbarkeit stets überlegen bleiben. Wenn die neuen Werke bestehen sollten, so dürfe man ihre Entwicklungsfähigkeit nicht künstlich aufhalten, es sei gerade Pflicht der Eisenbahnen, diese nach Möglichkeit ohne Benachteiligung anderer Interessen zu fördern. Vom Berichterstatter der Tarifkommission wurde diese Auffassung unterstützt und mitgeteilt, daß Textilnase etwa im gleichen Preise wie Papiergarn stände und ebenso sperrig sei. Die befragten Handelskammern in Sachsen hätten mitgeteilt, daß dort doch nahezu Jutefabriken bestünden, gegen die Begünstigung des Papiergarns keine Bedenken geäußert. Bei der Abstimmung wurde der Berichtsantrag von dem Verkehrsausschuß einstimmig und von der Tarifkommission mit zehn gegen eine Stimme angenommen.

Bodermann

Hanauer Kunstseidefabrik Akt.-Ges., Großauheim bei Hanau. In die Generalversammlung wurde u. a. nach der Rechnungsabschluß aus Kenntnis genommen, der für die Geschäftsjahre 1911 nach M 23 985 (i. V. M 39 500) Abschreibungen auf die Anlagen und nicht weniger als M 11 000 auf Debitoren einen Verlust von M 90 [illegible] aufweist (i. V. betrug der Verlust M 63 165). Der Vorstand berichtet hierzu: Auch das Geschäftsjahr 1911 könne als ein normales und nicht angesehen werden, weil die Fabrikationsmenge für die bei der Gründung der Gesellschaft vorgesehene Produktionsmenge noch nicht erreichen wird. Infolgedessen ist der Verlust eingetreten, obgleich die erst der vorhandenen Anlagen produzierte Kunstseide zu Mindestpreisen abgesetzt werden konnte. Erst Ende 1911 wurde der Bau des vorgesehenen großen Werkes beschlossen und noch sofort in Angriff genommen. Eine eigene Zwirnerei ist zur Weiterverarbeitung des Rohproduktes errichtet worden. Es wurden wiederum zahlreiche neue Verfahren bereit. Verbesserungen zum Patent angemeldet. Das neue Werk soll noch im Laufe des Geschäftsjahres 1912 [illegible] in Betrieb gesetzt werden, so daß die Gesellschaft alsdann auch erst einen angemessenen Nutzen arbeiten wird. Ein normales Geschäftsjahr sei aus den vorher aufgeführten Gründen erst für 1913 zu erwarten. Von M 2 400 000 Aktienkapital stehen noch 737 000 (M 1 132 000) aus. Die Kreditoren sind auf M 160 655 (M 187 782) gestiegen. Statt des vorjährigen Kreditguthabens von M 131 741 erscheint jetzt eine Bankschuld von M 144 354. Andererseits gingen Wechsel auf zur M 854 (M 108 851) zurück, während sich die Debitoren auf M 119 955 (M 19 164) und die Vorräte auf M 330 506 (M 66 089) erhöhten. Die Patente sind mit M 211 [illegible] (M 299 313), sowie Maschinen und Anlagen mit M 170 857 (M 191 583) aufgeführt.

Über die Lage der deutschen Galalithindustrie schreibt die Harburger Handelskammer in dem soeben erschienenen Jahresbericht für 1911: Die Galalithindustrie unseres Bezirks kann auf ein gutes Geschäftsjahr zurückblicken. Die günstige Konjunktur dürfte weiterhin anhalten und sich sogar noch entwickeln, so daß die Umsätze wesentlich gestiegen sind. So erfreulich es ist, daß das Kunstharz Marke „Galalith" im Laufe der Zeit immer mehr Anklang findet und zur Herstellung der verschiedensten Artikel verwendet wird, so bedauerlich ist es, daß dieses junge, bedeutende Industriezweig, wenn es sich um den Absatz größerer Quantitäten seiner Produkte bei Anfertigung von Massenartikeln handelt, die Konkurrenz mit sehr billigen anderen Rohmaterialien, namentlich Steinnuß, infolge der ungünstigen Zollverhältnisse nicht aufhalten kann. Denn die deutsche Galalithindustrie muß den für ihre Fabrikation benötigten Rohstoff Kasein, für dessen Bezug sie ausschließlich auf das Ausland angewiesen ist, mit 10 bzw. 6 M verzollen, während die Rohstoffe für die Konkurrenzartikel, namentlich Steinnuß, vom Auslande nach Deutschland zollfrei eingeführt werden dürfen. Auch im Wettbewerbe des Auslands gegenüber wird die deutsche Galalithindustrie durch die Zollverhältnisse stark beeinträchtigt. Beträgt doch die Eingangszoll für Rohfabrikate (Platten, Röhren, Stäbe) nur 4 M pro 100 kg, für Kasein — das Rohmaterial — dagegen 10 M und vertragsmäßig 6 M. Die vor diesem Kaseinzoll ihr erworbenen Nachteile werden für die Galalith-Industrie auch nicht ausgeglichen durch die Gewährung des aktiven Veredlungsverkehrs, denn durch die mit ihm verbundenen Aufgaben, als zeitraubende Bewachung, Abfertigung usw., wird der nicht unerhebliche Kosten verursacht, um deren Betrag nicht bei Ausnutzung der Veredlungsverkehrs die deutsche Galalithindustrie stets teurer produziert als das Ausland. Wir dürfen deshalb, wie wir bereits seit Jahren betont haben, die baldige Beseitigung der Eingangszölle auf Kasein im Interesse unserer deutschen Galalithindustrie für dringend erforderlich.

Die Synthetik Products Company, Ltd. in London E. C. bringt in Inseratenteil von Tageszeitungen folgende Mitteilung:

Die Synthetik Products Company übernimmt die im Zusammenhang mit synthetischem Kautschuk gemachten Erfindungen und bestimmte für die Fabrikation derselben erforderlichen Bestandteile, nämlich Azeton und Fusel-Öl. Letzteres ist von großer Wert auch für andere Zwecke als die der Kautschukherstellung und so auch schon geeignet, der neuen Gesellschaft bedeutende Gewinne zuzuführen. Die gesamten Entdeckungen sind das Resultat langjähriger Forschungen einer Gruppe hervorragender Chemiker und Bakteriologen, die von Herrn E. Hartford Strange (Strange & Graham Ltd.) geschaffen wurde. Der Gruppe gehörten neben Herrn Strange an: Professor W. H. Perkin von der Universität in Manchester, Sir William Ramsay vom Universitätskollegium in London, Professor A. Fernbach vom Pasteur-Institut in Paris, Dr. F. E. Matthews von Strange & Graham Ltd. und ein Dutzend anderer Chemiker und Bakteriologen. Seit zwei Jahren war sich die Gruppe darüber im klaren, daß derjenige, welcher billiges Azeton oder Fusel-Öl beschaffen könne, damit das direkten der Fabrikation preiswerteren synthetischen Kautschuks liefern, aus wirklichen Kautschuk auf chemischer Weg aus billigen Rohmaterialien herstellen werde. Von den beiden Materialien Azeton und Fusel-Öl erschien das letztere als Ausgangspunkt am erfreulichsten, da Dr. Matthews ein Verfahren entdeckt hatte, wonach diese Substanz durch eine Operationen in Kautschuk umgewandelt werden kann. Es handelte sich also darum, billiges Fusel-Öl zu beschaffen. Die anfänglichen Schwierigkeiten wurden allmählich durch die gemeinschaftliche Arbeit der Gruppe gelöst, doch erst nachdem Professor Fernbach vom Pasteur-Institut einen Gärungsprozeß zur Fabrikation von Azeton und Fusel-Öl aus Mais, Kartoffeln und andern billigen stärkehaltigen Materialien entdeckt hatte, dem die Fabrikation von synthetischem Kautschuk auf industrieller Basis in den Bereich der Möglichkeit. Durch Professor Fernbachs Arbeit ist es gelungen, die beiden Substanzen, Azeton und Fusel-Öl, zum Preise von je £ 35 bis £ 40 die Tonne zu bekommen. Wir erwähnt ist es zweckmäßiger, aus Fusel-Öl als aus Azeton zu arbeiten, und die Gesellschaft wird voraussichtlich das gewonnene Azeton verkaufen. Dieser Substanz hat jetzt einen Marktwert von £ 80 die Tonne. Es ist für die neue Gesellschaft äußerst wichtig, daß sie auch zu wertvolle Nebenprodukte besitzt. Um synthetischen Kautschuk aus Mais oder Kartoffeln zu gewinnen, sind fünf Prozesse erforderlich. 1. Prozeß. Diese dient zur der Gärung aus mit Wasser zerkleinertem Mais oder Kartoffeln. In dem Gutachten des dekanierten Londoner Analytikers Geo. Hehner wird erklärt, daß 13 Prozent der feuchten Masse in eine Mischung hochgradigen Alkohols (Fusel- und Azeton) verwandelt werden, und zwar im Verhältnis von zwei Teilen der ersteren zu einem Teil der letzteren. Azeton und Fusel-Öl werden nun einander und von den wässerigen Unterlaugen durch Destillieren getrennt. Zurzeit kosten Fusel-Öl £ 140 und Azeton £ 89 die Tonne. Nach dem neuen Verfahren werden die Kosten auf £ 30 bis £ 45 die Tonne sich leicht noch darunter ermäßigen. 2. Prozeß. Das Fusel-Öl wird mit Salzsäuregas aus gewöhnlicher Salz behandelt und monochlor Kohlenwasserstoff werden gewonnen. 3. Prozeß. Dieser besteht in der Verwandlung von monochlor Kohlenwasserstoffen mit Chlor (aus Salz gemacht) in di-chlor Kohlenwasserstoffe. Dieser Prozeß wird „Pinning" genannt und mittels eines einzelnen von Herrn C. A. Pinn entdeckten Apparates, die gute Ausbeute dieser, ausgeführt. Das wünschte direkt wird aus dem Rohmaterial durch Anwendung von Schwefelsäure bereitet. 4. Prozeß. Dieser besteht aus der Herstellung von Butadiene Isoprene usw., indem die di-chlor Kohlenwasserstoffe über heißen Kalk geführt werden. Die Arbeiten waren das Resultat wissenschaftlicher Experimente an der Universität in Manchester, zeitweise der Professoren Perkin und seiner Assistenten Dr. Wannum und Davies. 5. Prozeß. Dieser besteht aus der Ver-

Digitized by Google

wandlung von Butadien, Isopren usw. in Kautschuk. Dies geschieht, indem man beide Substanzen mit einer kleinen Quantität metallischen Natriums (auf elektrolytischem Wege aus Salz gewonnen) in Verbindung bringt. Je nach dem Grade der Temperatur dauert dieses Verfahren von wenigen Stunden bis zu einigen Tagen oder Wochen in Anspruch. Von einem Verbrauch des Natriums kann dann die Rede sein. Der Vorgang scheint ein katalytischer zu sein, denn die zugefügte Flüssigkeit (Butadien, Isopren usw.) verwandelt sich zuerst in festen Kautschuk, er wurde entdeckt von Dr. F. E. Matthews (Strange & Graham Ltd.), und unabhängig davon machte einige Monate später Professor Carl Harries in Kiel, das unter dem Namen der großen deutschen Farbenunternehmungen, Fr. Bayer, Elberfeld und Badische Anilin- und Sodafabrik bekannt ist, dieselbe Entdeckung. Das Patent des Herrn Dr. Matthews für die Polymerisation mit Natrium trägt ein um drei Monate früheres Datum als der deutsche Patent-Anspruch. Vom Kontinent sind Verhandlungen zwecks etwaigen Kaufes der Patentrechte eingeleitet worden.

Azeton. Azeton ist eine sehr wertvolle Substanz, die hauptsächlich als Lösung bei der Fabrikation von Sprengstoffen und rauchlosem Pulver wie Kordit, benutzt wird. Es wird auch als Lösung in den Nitrocellulose-Industrien verwendet. Bisher wurde Azeton auf dem Wege der trockenen Destillation aus Holz gewonnen, und aus durchschnittlich 100 Teile Holz ungefähr einen Teil Azeton. Infolge des Verbrauches von Holzkohle in der Papierfabrikation gehen die Holzvorräte zurück. Tatsächlich wird das gesamte in England verbrauchte Azeton importiert. Das wird sich durch das Verfahren der Gesellschaft ändern, da Azeton jetzt aus Mais oder andern Getreidearten oder aus Karbolsäure gewonnen werden kann. Die Azeton-Vorräte reichen aus zur Deckung des Bedarfs nicht aus, und infolgedessen steigt der Preis. Dieser stellte sich am 15. Juni 1912 auf £ 89 die Tonne. Nach Prof. Fernbach dürfte die Gesellschaft das Tonne zu £ 35 bis £ 40 produzieren. Kürzlich gemachte Experimente deuten auf einen niedrigeren Produktionspreis hin, und die gegebene Schätzung stützt sich auch auf viele in großem Umfange von Strange & Graham, Ltd., gemachten Versuche, von denen einer unter Aufsicht des Herrn Otto Hehner vorgenommen wurde. Die Britische Regierung und andere Staaten haben letzthin von Azeton bei der Fabrikation von Sprengstoffen größeren Gebrauch gemacht, und da die Weltversorgung nur ungefähr 10000 Tonnen jährlich hinter dem Verbrauch zurückbleibt, ist das neue Verfahren von außerordentlicher Wichtigkeit. Das von der Gesellschaft gewonnene Azeton ist chemisch durchaus rein und für die Zwecke, zu denen Azeton verwendet wird, hervorragend geeignet. Dieses bestätigt auch Dr. Goldsmith in seinem Berichte. Das Getreide oder die Kartoffeln werden mit Wasser in ein Ferment gebracht und nach dem neuen Verfahren gegärt. Die ätherischen Produkte werden sodann raffiniert. Ein einfacheres Verfahren kann es wohl nicht geben.

Synthetischer Kautschuk. Seine Qualität. Die englisch-französische Gruppe, die die Experimente leitete, hat vorläufig erst einige Pfund synthetischen Kautschuks hergestellt; da sie sich hauptsächlich damit beschränkte, jede Stufe des Verfahrens im Interesse eines höhern Ertrages zu verbessern. Es ist jedoch festgestellt worden, daß synthetischer Kautschuk sowohl auf heißem als auf kaltem Wege vulkanisiert werden kann und natürlichem Kautschuk allen Zwecken gleichkommt. Verwendbarkeit des synthetischen Kautschuks. Wie bereits erwähnt, werden in den Fabrikationsverfahren stärkehaltige Massen wie Mais oder Kartoffeln, als Rohmaterial verwendet. Die Stärke in Mais kostet durchschnittlich weniger als 1 d. per Pfund. Neue Gärungsprozesse sind erforderlich, um die Stärke in Kautschuk zu verwandeln, und diese geben auf einfache Weise gute Resultate. Dazu sind folgende Materialien erforderlich:

Salz,	etwa 3 d.	die Tonne	kostend
Kalk,	„ 30 s.	„	„
Kohlen	„ 14 s.	„	„

Die zur Herstellung von einem Pfund Kautschuk erforderlichen Rohmaterialien kosten nicht mehr als 2 d. Bei so billigem und reichlichem Rohmaterial bietet eine bemerkenswerte Marge, wenn man die Produktionskosten auf 1 s. das Pfund ansetzt. Es gibt wohl wenige Industrien, an denen bei 2 d. Kosten für das Rohmaterial ist d. per Pfund für Fabrikationskosten angesetzt werden können. Herr Strange ist der Ansicht, daß sobald die Fabrikation in größerem Umfange eingeführt worden kann, sich die Herstellungskosten auf 4 d. bis 6 d. per Pfund reduzieren werden. Man glaubt, daß sich der Verkaufspreis auf Jahre hinaus auf 2 s. 6 d. das Pfund stellen wird. Dieser Schätzung liegen folgende Umstände zugrunde. Es ist anzunehmen, daß bei einem Verkaufspreis von 2 s. 6 d. das Pfund mehr als die Hälfte der Weltproduktion von Kautschuk nicht sehr gut mit Gewinn eingeführt werden kann. Das würde sowohl von wildwachsenden Kautschuk als auch von Plantagenkautschuk gelten. Es ist daher anzunehmen, daß die erste Phase des unvermeidlichen Kampfes das Feld zwischen Plantagengummi und synthetischem Kautschuk teilt, und es ist natürlich zu hoffen, daß bei zunehmender Nachfrage auch Gummi Jahre vergehen werden, bevor an die Erzeuger synthetischen Gummis die Notwendigkeit herantritt, ihre Preise in solchem Maße zu ermäßigen, daß dadurch der Plantagenbau beeinträchtigt wird.

Fusel. Fusel ist gleichfalls ein sehr wertvolles Handelsprodukt. Es ist nicht eine einfache chemische Substanz wie Azeton, sondern eine nach ihrem Ursprung variierende Mischung einer Anzahl naheverwandter Substanzen. Die Weltversorgung reicht zur Deckung der Bedürfnisse nicht aus, und die Preise steigen fortgesetzt. Bisher ist der Oel als Nebenprodukt bei der Herstellung von Whisky, Brandy, Branntwein usw. gewonnen worden. Es dauert manchmal aus Bedürfnis und dauert jetzt ungefähr £ 18 die Tonne. Nach dem von der Gesellschaft übernommenen Verfahren kann Fusel durch den besonderen Gärungsprozeß bei einem Kostenaufwand von £ 35 bis £ 40 die Tonne erzeugt werden. Mais oder andere billige Getreide oder Kartoffeln lassen sich als Rohmaterial verwenden. Die Berechnungen beruhen wie bei Azeton auf den Berichten von Prof. Fernbach, Strange & Graham Ltd. und Otto Hehner. Dr. Goldsmith hat ebenfalls den Wert hochgradigen Alkohols (Fusel) begutachtet. Der Weltverbrauch wird von verschiedenen Seiten auf 3000—6000 Tonnen geschätzt und bisher mußten ungefähr 1000 Teile gewöhnlicher Alkohol für einen Teil Fusel (Fusel ist Nebenprodukt) fabriziert werden. Es war daher bisher unmöglich, die Versorgung mit Fusel zu vermehren, da der Absatz der nach reichend höheren Menge gewöhnlichen Alkohols auf Schwierigkeiten stieß. Als der Preis des Fusels anhaltend stieg, wurde er für manche Zwecke nicht mehr verwendet, und nun die Industrien benutzen es noch, als es unbedingt haben müssen. Das größte Teil des Oels wird bei der Fabrikation künstlichen Leders in den Vereinigten Staaten benutzt. Sollte Fusel zu £ 60—80 bei der Garantie für regelmäßige Versorgung erhältlich sein, werden die Industrien, wie die der Sprengstoffe und einiger Gebiete der Farbenindustrie, die den Verbrauch eingeschränkt oder eingestellt haben, wieder darauf zurückkommen. Auch bei der Herstellung von Parfüm wird der Oel verwendet. Da die Gesellschaft das Verfahren zur Gewinnung von synthetischem Kautschuk aus Fusel und Azeton übernimmt, ist es eine Gegenproduktion nicht zu denken, da ein Gegenschuß in synthetischen Kautschuk verwandelt werden kann.

Gutachten über Azeton, synthetischen Kautschuk und hochgradigen Alkohol von den Herren Otto Hehner, Dr. J. N. Goldsmith und Prof. Fernbach.

Gutachten des Herrn Otto Hehner über die Fabrikation von Azeton und hochgradigem Alkohol. Ich berichte hiermit daß ich eine Erfindung geprüft habe, wonach Sie auf Ihrer Fabrik in Island Wharf Stratford hochgradigen Alkohol und Azeton produzieren. Gerstenkorn von Kartoffeln und Wasser wurden unter meiner Aufsicht mit Gärungsstoffen inokuliert und die sich ergebenden Produkte, während die Gärung im Gange war, separiert. Ich stellte die Quantität der Produkte fest und fand, daß 100 Teile Trockensubstanz aus den Kartoffeln nicht weniger als 43 Teile hochgradigen Alkohols und Azeton ergeben, letzteres bildete etwa ein Drittel. Das Kartoffelgemisch wurde von mir inokuliert geprüft und festgestellt, daß es frei von ätherischen Stoffen war. Der Apparat in dem die Gärung vorgenommen wurde, war verschlossen und versiegelt, so daß die Inhalt nicht erreicht werden konnte. Der Gebrauch hochgradigen Alkohols für die Erzeugung wichtiger Lösungen war bisher auch beschränkt, eine stärkere Produktion nach dem neuen Verfahren würde für viele Industrien von großem Werte sein. Eine ausreichende Versorgung mit für die Produktion von synthetischem Kautschuk erforderlichen Mitte ist ist gesichert. Azeton, wie es bisher aus Kalzium-Azetat gewonnen wurde, ist eine Notwendigkeit bei der Fabrikation von Nitrozellulose-Pulvern.

Gutachten des Herrn Professor Fernbach über die Fabrikation von Azeton und hochgradigem Alkohol. Ich berichte hiermit über die Untersuchungen, die ich auf Ihren Wunsch über die Gärungsmethode bei der Fabrikation von hochgradigem Alkohol-Azeton und ähnlichen Produkten gemacht habe. Ich habe einen Gärungsprozeß entdeckt, der bei Anwendung stärkehaltiger Massen, insbesondere Getreide wie Mais, als Rohmaterial hochgradigen Alkohol und Azeton liefert. Das Resultat ist so befriedigend, daß man die Produktionskosten auf nicht mehr als £ 35 bis £ 45 die Tonne schätzen kann, und zwar unter Zugrundelegung der durchschnittlichen Getreidepreise der letzten 10 Jahre. Neben den Versuchen im Laboratorium habe ich das Verfahren mit Erfolg in Behältern von ungefähr 200 Gallonen angewendet und unter gewissen Umständen über 42 Prozent der verwendeten Stärke in eine Mischung hochgradigen Alkohols verwandelt. Von diesem Verhältnis ist ein großer Teil (etwa 65 Prozent) Butyl-Alkohol. Außerdem habe ich zu berichten, daß ich durch einen Gärungsprozeß einen bedeutenden Teil Azeton erhalten habe. Dieser läßt sich nicht genau feststellen, doch dürfte es sich auf 15 bis 20 Prozent des verwendeten Stärke belaufen.

Gutachten des Herrn Dr. J. N. Goldsmith über synthetischen Kautschuk. Die mir von Ihnen gesandte Probe „synthetischer Kautschuk" bezeichnet ist untersucht worden. In ihrem gegenwärtigen rohen Zustande ist es eine weiche Masse, die sich leicht in lange, elastische Fäden ziehen läßt. Sie löst sich in den gewöhnlichen Gummilösungen auf und dies wird durch die Hinzufügung von Alkohol beschleunigt; die Masse läßt sich vulkanisieren, bildet einen Brei, und ähnelt in andern Hinsichten natürlichem Rohgummi. Wenn zwischen Walzen gebracht, wird die Masse alba und widerstandsfähig genau wie natürlicher Gummi. Natürlicher Gummi ist nicht gleichartig, dann neben Kohlenwasserstoffen enthält er Harz, der sich in Azeton und dieinern Quantitäten anderer Unreinheiten auflösen läßt. Synthetischer Gummi ist ebenfalls nicht gleichartig, doch enthält er zirka 10 Prozent eines Azeton löslichen Produktes, welches ziemlich elastisch und klebrig ist. Die Experimente mit dem Rohgummi sind vielleicht noch nicht genügend vorgeschritten, um einen Marktwert festzusetzen, und zu diesem Zwecke ist eine Fabrikation

Digitized by Google

größeren Umfanges und eine längere Zeit für die Erprobung der Haltbarkeit des Materials erforderlich. Da sich die Methoden zur Gewinnung von natürlichem Gummi in den letzten Jahren bedeutend verbessert haben, ist es möglich, auf diese Erfahrungen auch auf den von Ihnen fabrizierten neuen Gummi sinngemäß angewendet werden können. (Vorstehende Mitteilungen sind zu dem Zwecke gemacht, Kapitalisten zur finanziellen Beteiligung zu gewinnen und daher entsprechend mit ihr Zurückhaltung zu deuten. D. Red.)

Technische Notizen.

Die Bestimmung der absoluten Festigkeit von Materialien hat für die Praxis eine hohe Bedeutung. Es ist für den Fabrikanten von Faserstoffen unbedingt notwendig, die Festigkeit gegen das Zerreißen bei den Fasern, die den Faden bilden, zu kennen. Beobachtet man die Veränderungen, welche bei den mechanischen Umwandlungen der Fasern in Garne, Zwirne etc. vor sich gehen, so ist man oft verpflichtet, Untersuchungen über die Festigkeit eines Stoffes, um darauf eine Kontrolle über die Fabrikation zu bekommen, sich dann einen Fehler abzuhelfen und auch um ein sicheres Urteil über das zur Verwendung genommene Material zu bekommen. Bei vielen Kauf von Tuchen und Stoffen aller Art wird von den meisten Käufern namentlich von Behörden eine gewisse Festigkeit gegen die Zerreißung vorgeschrieben und somit ist der Fabrikant gezwungen, auch wenn es durch langjährige praktische Erfahrungen eine gewisse Sicherheit in der Beurteilung der Festigkeit und Dehnbarkeit des Materials durch wiederholtes langsames Anziehen eines ca. 1 m langen Fadens bis zum Zerreißen erlangt hat, mit Apparaten zu versehen, welche die Resultate [illegible] angeben. Dem Zerreißen geht im allgemeinen eine Verlängerung der Zerreißfaden vor. In sich dem Dehnungsvermögen der den Faden zusammensetzenden Grundfasern wird die Verlängerung eine verschiedene sein, das Dehnungsvermögen der Fäden richtet sich nach der Verwendung gewisser Material resp. aus der Elastizität und den Windungen der Grundfasern. Bei Baumwolle zeigt die Grundfaser korkzieherartige Windungen bei der Weiterverarbeitung. Wenn man nun derartige Gespinste einem Zug aussetzt, so gleiten die Fasern übereinander und die Fasern dann vollständig ausgestreckt, es beginnt erst die eigentliche Faserdehnung. Die Rohseidenfäden hingegen besteht aus Fasern, welche parallel nebeneinander gelagert sind, so daß gut Fäden einem Zug ausgesetzt, wird sich strecken und ohne Unterschied übergleiten reißen. Namentlich für Seide sind genaue Zug- und Festigkeitsprüfungen von größter Wichtigkeit, da die Güte der Seidenfäden weniger von der Sorgfältigkeit des Spinnprozesses als von der Güte der angewendeten Kokons abhängig ist. Es ist daher von größter Wichtigkeit, bei jeder Festigkeitsprobe für Gespinste die Dehnung zum Bruch zu messen. Bei der Ermittelung der Festigkeit sind im Laufe der Zeit eine Menge Apparate und Methoden erfunden worden. Das Zerreißen ganzer Strähne mittelst Apparat ist noch gebräuchlich und gibt dies Verfahren dem Fabrikanten eine gute Uebersicht über die Beschaffenheit des Materials, doch ist die Prüfung des einzelnen Fadens auf seine Zerreißfestigkeit vorzuziehen. Dies Verfahren gibt ein genaueres und sicheres Resultat. Da nun Gespinste Unregelmäßigkeiten in Qualität erscheinen und bekanntlich auf der Querschnittgröße die Widerstandsfähigkeit wechselt, so ist es notwendig, einen möglichst langen Faden, da sich bei diesem die Unregelmäßigkeiten mehr ausgleichen, zu produzieren und außerdem zur Erlangung des Mittelwertes mehrere Versuche nacheinander vorzunehmen. Bei Anschaffung von Apparaten ist es ratsam, nur Apparate zu kaufen, welche die Proben ohne Anwendung von Federn vorzeichnen. Federn verlieren durch längeren und öfteren Gebrauch einen Teil ihrer Spannkraft und

Fig. 1

Fig. 2.

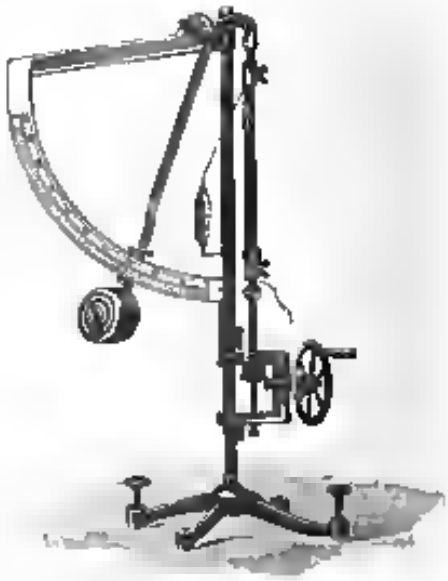


Fig. 3.

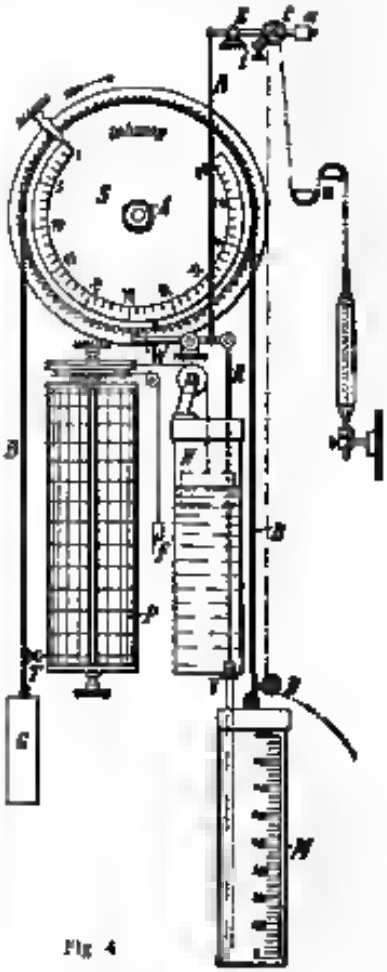


Fig. 4

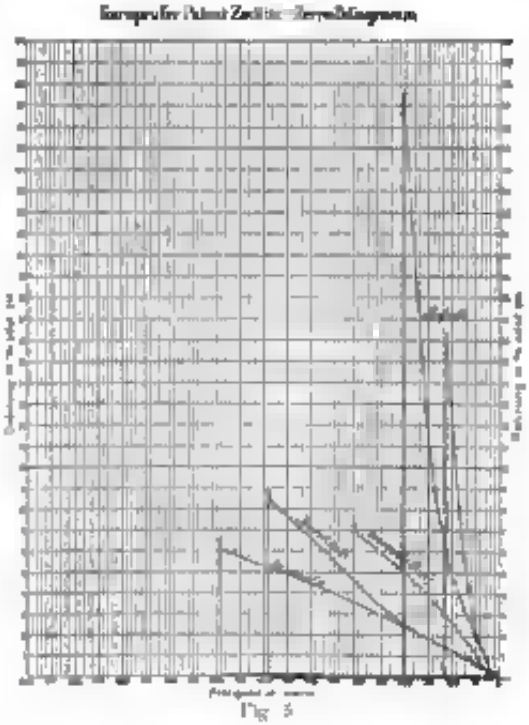


Fig. 3

sind, denn die Resultate, welche der Apparat zeigt, nicht mehr zuverlässig. Zum Ausprobieren ganzer Strähne empfehle ich Apparat Abbildung 1. Die Bedienung desselben erfolgt durch Transmissionsantrieb oder durch Drehen des Antriebrades w von der Hand. Der Apparat ist derartig eingerichtet, daß das große Pendelgewicht, welches bei Ruffschen Apparaten bis 10 kg wiegt, auf ein Minimum reduziert ist. Z. B. wiegt für einen Apparat von 100 kg Belastung das Pendelgewicht nur 3 kg. Dieser Festigkeitsprüfer ist, wie auch die nachfolgend beschriebenen ohne Feder, wodurch die Genauigkeit eine fast absolute ist. Ein einfacher Apparat für einzelne Fäden ist Abbildung 2. Das eine Ende des zu prüfenden Fadens wird in die Klemme des Pendels genommen, sodann wird das Faden um die am Fuß angebrachte kleine Rolle gelegt und nicht mehr kann der Faden langsam ab, so daß der am Zeiger befindliche Hebel — Zahn um Zahn langsam weitergreift und endlich beim Zerreißen des Fadens der Zeiger an der Skala, bei jener Zahl, wo die Zerreißung stattfindet, zum Ablesen stehenbleibt. Die Dehnbarkeit des Materials kann bei diesen Apparaten nicht festgelegt werden, wohingegen bei den Festigkeitsprüfern (Abb. 3), bei welchen, wie aus der Abbildung leicht ersichtlich, die Fäden mittelst Handrades und Räderübersetzung zum Reißen gebracht werden, auch die Dehnbarkeit an der Skala abgelesen werden kann. Das in jeder Beziehung zweckmäßigste Apparat zum Prüfen einzelner Fäden, ist der automatisch erfolgende und zeitgemäß angebrachte Apparat Patent Zindler (Abb. 4 und 5). Die Vorzüge dieses Apparates gegenüber anderen Apparaten sind folgende: a) Einsparung langer Fäden usw. b) Eine gleichmäßig automatisch wachsende Zugkraft verbürgt die genauesten Resultate. c) Der Apparat führt die Bestimmungsprobe sobald er in Tätigkeit gesetzt ist, vollständig automatisch durch. d) Das Bestimmungsgewicht ist an der durch die Dehnung bewegten Einspannstelle angebracht und wird auch an dieser Stelle gemessen. Bei diesem Apparat wird also die Dehnung allgemein aus der Relativbewegung der beiden Klemmbacken erzielt. e) Der Apparat besitzt eine selbsttätige Stellvorrichtung. f) Anordnung der Schreibtrommel ist derart, daß keine Kraft dazu angewendet wird und man die Aufzeichnungen oder die Zerreißarbeit mathematisch genau erhält. g) Der Schluß des Ventils und das Sperrwerk erfolgt automatisch auch und präzise sowie der Fadenbruch erfolgt. h) Der Apparat ist so gehalten, um solchen Teilen, welche die Genauigkeit ungünstig beeinflussen, Rechnung zu vollständig zu vermeiden daher größte Sicherheit in Genauigkeit. Aus den mitgeteilten Diagrammen ersieht man deutlich das unterschiedliche Verhalten verschiedener Garne beim Zerreißen. Es sind hier durchaus nicht nur die Endpunkte der Kurve von Wichtigkeit, sondern deren ganzer Verlauf in allen Stadien. Jede Materialbeschaffenheit hat, unter annähernd gleichen Verhältnissen gesponnen, ihre bestimmte Kurve. In gleichmäßigen oder Faserstreckung angespannen ist, durch besonders werden sich mehrere hintereinander aufgenommene Diagramme decken. Aus den Diagrammen erkennt man auf dem ersten Blick welche Fachbildung auf dem Webstuhle die Dehnung des Garnes zuläßt.

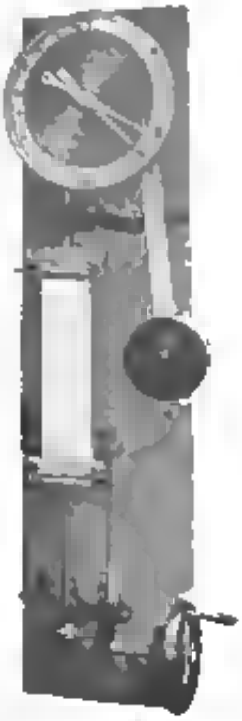


Fig. 5

Die Handhabung des Apparates ist eine sehr einfache. Das zu prüfende Faden wird in die Klemmen a und b eingespannt, dann öffnet man den Hahn c und hebt mit der Hand den Hebel d. Die Zerreißprobe geht nun vollständig automatisch vor sich. Nach Zerreißen des Fadens schließt sich das Ventil bei e selbsttätig und die Festigkeit des Garnes in gr und die Dehnung in % oder mm kann auf dem Diagramm abgelesen werden. Um die Angaben auf dem Diagramm auf die Richtigkeit zu kontrollieren, kann man die Festigkeit in Gewichten auch am Glas f ablesen und die Dehnung am Rad g. Die Aufzeichnungen des Diagramms müssen hier mit genau übereinstimmen.

Zum Prüfen von Stoffen dient der Apparat Abb. 6. Stoffstreifen von 15 cm Länge und 5 cm Breite werden in den Apparat eingespannt. Die Bedienung des Apparates geschieht ebenfalls durch Drehen eines Handrades oder durch Transmissionsantrieb etc. Die Zerreißbarkeit und Dehnbarkeit des Stoffes wird, nachdem der Stoff zerrissen ist, an den Skalen abgelesen. Zu beobachten ist hierbei, daß die Streifen gleichmäßig breit geschnitten werden und es ist zu empfehlen, die zu prüfenden Streifen mittelst einer Schneidemaschine zu schneiden. Auf Apparat Abb. 7 können Streifen bis zu 10 cm Länge und 5 cm Breite ausprobiert werden. Will man zum Zerreißprüfen mit längeren und breiteren Stoffstreifen vorzunehmen, so dient dazu der Apparat Abb. 7. Auch dieser Apparat zeigt die Zerreißfestigkeit und Dehnbarkeit genau an. Die hier angeführten Apparate sind sämtlich ohne Federn und garantieren somit genaue Resultate und sind auch stets durch Anhängen von Gewichten genau zu kontrollieren.

Sämtliche hier angeführten Apparate können von der Firma F. R. Pelitz, Leipzig, Lützenstr. 34 bezogen werden.

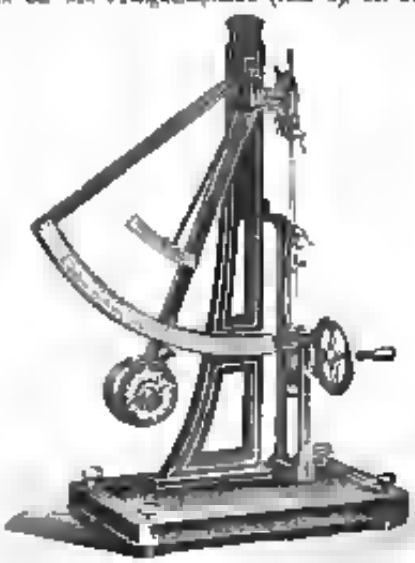


Fig. 6

Künstliches Holz. Von einer interessanten Erfindung, die vielleicht in der Holzindustrie zwischen Veränderungen und Verbilligungen mit sich bringen wird, berichtet „Chambers Journal" in einem ausführlichen Aufsatze. Es handelt sich um ein Verfahren, durch das es angeblich möglich wird, auf einem überraschend einfachen Wege ein ungewöhnlich widerstandsfähiges und dauerhaftes künstliches Holz zu erzeugen, oder einen Holzersatz, der für viele Zwecke gegenüber dem Naturholz erhebliche Vorzüge aufweisen soll. Die Erfindung stammt von einem Franzosen L. Cl. und der sich seit mehrere Jahren mit diesem Problem beschäftigt hat und schließlich eine wie es scheint, glückliche Lösung gefunden ist. Die genannte Zeitschrift, die wie die Verantwortung für ihre Angaben übernehmen muß, führt über diesen neuen Tatsachen folgendes aus: In Großbritannien hat

sich dieses Kunstholz ungleich billiger herstellen als Naturholz. Das Verfahren ist sehr einfach: als Rohmaterial wird Stroh verwendet. Die Garben werden der Länge nach gespalten, ohne zu diesem Zweck konstruierte Maschine besorgt das auf mechanischem Wege. Der Strohmasse werden dann gewisse chemische Substanzen beigemischt, wonach das Rohmaterial einem intensiven Kochprozeß ausgesetzt wird, der mit einem intensiven Druck verbunden wird. Dadurch wird die Strohmasse zu einem homogenen Stoff gepreßt. Das auf diese Weise gewonnene Material kann von in allen Formen verarbeitet werden, zu Stäben, zu breiten Brettern oder zu dicken Balken von jedem gewünschten Umfang und jeder Länge. Dies Kunstholz ist härter und widerstandsfähiger als natürliches Weißholz, kann mit der Säge geschnitten werden und Materialität einen scharfen, klaren Schnitt. Da das Stroh in fast allen Teilen der Welt zu billigem Preis zu haben ist, stellen sich die Produktionskosten überraschend niedrig. Auch Brennholz dann auf diese Weise ähnlich hergestellt werden; das Strohholz hat eine sehr große Heizkraft, brennt in einer langen Flamme und erzeugt wenig Rauch. Der Erfinder hat auch einen besonderen Apparat konstruiert, der diesem künstlichen Holze auf dem Gebiete der Streichholz-Industrie Geltung verschaffen soll. Das Material ist widerstandsfähiger als die natürlichen Streichhölzer, brennt besser und stiebt sich vor allem heftiger. Eine weitere Vorzüge des Verfahrens ermöglicht auch die Herstellung von schmiegsamem Pappmaterial in der Art der Strohpappe. Das auf diesem Wege gewonnene Material ist stärker und dauerhafter als die gewöhnliche Strohpappe und eignet sich besonders zur Verpackung von Flaschen und ähnlichen Gegenständen. Es wird damit zu einem wertvolleren und billigeren Kunstmittel als das bisher übliche Packmaterial, dessen Preise in den letzten Jahren stetig gestiegen sind. (Frankf. Ztg.)

Zellpech. Die Gewerkschaft Floeder in Welsum a. Rh. stellt nach einem von Dr. Tuchen angegebenen Verfahren Zellpech aus Zellulose-Ablaugen her. Die Laugen, welche etwa 10% gelöste Stoffe enthalten, werden in Kunzmannschen Apparaten dis auf 35° Bé eingeklärt und dann in dampfgeheizten Trommeln auf Zellpech verarbeitet. Letzteres ist ein durchscheinendes dolerhaftiges ähnliche wasserlösliche Masse, die sich in der Hitze, ohne weich zu werden, zersetzt und schließlich ohne Qualm und Geruch verbrennt; es enthält neben etwa 11% Wasser und 15% Asche vor allem etwa 36% Kohlenstoff und eignet sich infolge seiner hohen Klebekraft vorzüglich für Brikettierungszwecke. — Die nicht zur Trockne gedachten, sondern zur eingedickten Laugen werden in emulgierbarer Zustande als sog. Dekatrall zur Bekämpfung des Straßenstaubes verwendet.

Patentliste.

Deutschland.

Anmeldungen.

10 b. G. 26 537. Herstellung eines Bindemittels aus eingedickter Ablauge der Sulfit-Zellulose-Darstellung. Zus. zu Pat. 211 869. — Gewerkschaft Edward in Langen. — 11. III. 08.

12 h. H. 52 046. Herstellung dichlorierten Kolloide aus Aceton und dessen Homologen. — Dr. J. Hentschel in Hattersheim. — 13. X. 10.

30 a. O. 7716. Vorrichtung zum Zusammenpressen und Leimen von Holz. — Hermann Ochsenfahrt Elsfeld. — 23. VIII. 11.

32 b. K. 50 444. Verfahren zur Herstellung von Zellulosegummiden. — Dr. Gustav Kullas, Farnes Gate, England. 13. 2. 10.

22 i. F. 27 161. Kitt zum selbsttätigen Verschließen von Deckelschachteln in Luftmilch. — George Herbert Felton, Queenstown, Südafrika. — 18. VI. 11.

29 b. H. 55 016. Verfahren zum Schalten der Wolle von Seide und Baumwolle oder von Seide. Zus. z. Anm. H. 43 818. — Dr. Rudolf Hinzberg, Charlottenburg. 2. VII. 11.

29 b. T. 18 998. Verfahren zur Herstellung von Zellulosekunstseide. Zus. z. Anm. T. 11 860. — Dr. Wilhelm Traube, Berlin. — 5. VIII. 11.

75 a. M. 47 072. Anfeuchtungsapparat für Klebstoffe, Farben, Lacke und dergl., bestehend aus einem mit Handgriff versehenen Materialbehälter und einer aus diesem gespeisten Auftragwalze. — Eduard Felix Müller, Leipzig-Lindenau. — 8. II. 12.

1 a. L. 31 871. Verfahren zur Herstellung von Zellulosenitrat. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. — 24. I. 11.

29 a. M. 42 480. Verfahren zur Herstellung künstlicher voller oder hohler Seidenfäden aus plastischer Masse. — Rudolf Mamen, Berlin. — 19. X. 10.

8 a. M. 41 154. Vorrichtung zum Färben, Waschen, Oxydieren und ähnlichem Behandeln von Textilgut in Wickelform (Copse-Schwanzspulen, Kettenfärbung). — Heinrich Müller, Langenhagen. — 28. I. 11.

18 a. F. 33 018. Verfahren zur Darstellung von β,γ-Dimethylcrotonsäure. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 6. II. 11.

18 a. F. 33 068. Verfahren zur Darstellung von 1,3-Dimethylhydantoin (1,3). Zus. z. Pat. 235 311. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 19. II. 11.

29 a. H. 54 530. Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Fäden durch Zellumlösung aus einem oben offenen Behälter unter Eigendruck nach der Spinndüse gelangt. — Julius Hubner, Manchester, Engl. — 16. VI. 11.

39 a. E. 14 049. Verfahren zur Herstellung von offenen und halboffenen Packungen aus Mischungen körniger oder faserige Stoffe mit Harzen, Asphalt, Pechen, stockenden Ölen und dergl. — Ernst L. Eppens, Gelsenkirchen b. München. — 17. II. 11.

12 o. R. 43 246. Verfahren zur Darstellung von α-γ-Butylchlorhydrin und seinen Derivaten. — Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 22. V. 11.

12 o. C. 20 227. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. — 12. I. 11.

18 a. C. 20 187. Verfahren zur Darstellung von Trimethylmethylidyltrioxan und gegebenenfalls von Isomethylidenhydrolen. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. — 17. III. 11.

Erteilungen.

23 b. 244 543. Verfahren zur Adsorbierung von feinen Kohlenwasserstoffen wie Paraffin, Ceresin bezw. Ozokerit aus Erdölrückständen und Teeren. — Julius Teeng, Rechtsanwalt, Gelz, u. Gustav Odenwald, Berlin. — 5. I. 11.

34 a. 244 412. Verfahren zur Herstellung von innen gehärteten Spielbällen aus Masse von Leim, Glycerin und pulverförmigen Stoffen. — J. Tasche, Charlottenburg, Karl Albert Gössner und Karl August Neuling, Wien u. Sachsen. — 30. XI. 10.

39 b. 249 415. Verfahren zur Herstellung nahtloser hohlkörperähnlicher Massen aus Formzellulose oder Zellulosephosphoformiat. — Internationale Zellulosewerke Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 2. XI. 10.

8 b. 247 324. Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen und zum Überziehen von Faserstoffen mit Klebestoff schichten unter Verwendung pulverförmiger Klebemittel. Zus. z. Pat. 229 121. — Otto Wawzinek, Dresden. — 18. XII. 10.

34 a. 214 216. Verfahren zum sicheren Überführen des aus einer Schlitzdüse austretenden Zellulosefadens in das Koagulationsbad und die daraus anschließenden Bäder. — Jacques Edwin Brandenberger, Thann-les-Vosges-Vogesen, Frankr. — 26. II. 11.

8 k. 249 942. Verfahren zum Verfilzen tierischer Fasern. — Fa. C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh. — 1. I. 11.

24 a. 249 472. Vorrichtung zum gleichzeitigen Spinnen und Zwirnen von Kunstfäden in einem Arbeitsgange mittels sich drehender, mit einer Spindelhülse versehenen Hohlspindel. — Karl Rudolf Lichtenberg, Hirschberg i. Schles. — 17. VI. 11.

8 k. 249 943. Verfahren zur Reinigung von Mercerisierflüssigkeiten oder ähnlichen Abwässern mittels in der Flüssigkeit durch Zusatz von Chemikalien erzeugter unlöslicher Niederschläge und Gerbstoffe. — J. P. Bemberg Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen. — 21. I. 11.

39 b. 249 847. Verfahren zur Herstellung von zur Überführung in Kautschuk oder kautschukartige Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen. — Dr. Kurt Coblitz, Elberfeld. — 30. XII. 10. — Priorität aus der Anmeldung in Österreich vom 30. VIII. 10. erteilt.

39 b. 249 435. Verfahren zur Verlangsamung oder Verhinderung der Selbstverfärbung, sowie der Zerstörung durch Licht und Oxydation und Erhöhung der Streichfähigkeit von Öl-Fettes und flüchtigen Lösungen sowie deren Produkten in regulierbarer Weise. Zus. z. Pat. 239 284. — Dr. Wolfgang Ostwald, Leipzig, und Walter Ostwald, Buchow. — 23. III. 09.

39 a. 249 377. Verfahren zur Herstellung von hohlzylindrischen Formkörpern aus Kautschuk, Guttapercha und Balata. — Fritz Pflaumer, Dresden. — 7. VIII. 10.

31 b. 244 642. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften der aus Lösungen gewonnenen Kunstkautschukmassen. — Dr. Paul Alexander, Charlottenburg. — 26. XII. 09.

39 b. 249 808. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Massen. — Francis Edward Matthews und Edward Halford Strange, London. — 24. X. 11.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Friedrich Zimmer in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Gustav I. Gallwey, Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Borscht (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Beil (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brunnert (Darmstadt), L. L., Dr. Rudolf Dittmar (Graz), Dozent Dr. Bert Dieterich (Heidelberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Ing.-Baumeister M. Gerstenmayer (Wien), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sarau), Professor Dr. P. W. Hirschsohn (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jenzsch (Pawlowsky-Posnań), Professor Dr. A. Jaeghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kronsk (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Gust. H. Luxburg (Stettin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Grafenfeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Salomon (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

1. August 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich. Umfang: 5 Hefte zu 30 Seiten, jährlich. Bezugspreis: [illegible] Deutsches Reich, Oesterreich-Ungarn [illegible] Anzeigenpreis: [illegible] Pf. Anzeigenpreis: 40 Pfg. für die [illegible] Zeile. Zuschriften an die Redaktion der Escales, München, Wittelsbacherplatz 2. Bezugsquellen für Anzeigen an J. J. Lehmann's Verlag, München, Paul-Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 15

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Schadhafte Kunstseide-Luftspitzen.

Von Dr. Hermann Strölinger (Chemnitz).

(Aus der textilchemischen Abteilung des öffentl. chemischen Laboratoriums Dr. Huggenberg und Dr. Strölinger.)

Schadhafte Kunstseide-Luftspitzen, bald von Privaten, bald von Gerichtsbehörden zur Begutachtung übersandt, sind zu einem recht häufig wiederkehrenden Objekt meiner textilchemischen Untersuchungs-Tätigkeit geworden. Hierzu mag zur Fingerzeig dafür dienen, daß die Herstellung dieser schönen Handelsartikels noch nicht alle Klippen überwunden hat oder zum mindesten eine heikle Aufgabe ist. Es dürfte daher im Interesse einer gedeihlichen Weiterentwicklung der Luftspitzen-Fabrikation gelegen sein, die Luftspitzenfrage einmal vom chemischen Standpunkte aus zu behandeln und zwar an Hand der von mir beobachteten Material- und Herstellungsfehler; dann diese zeigen uns am besten, wie wir künftige Schäden vermeiden können.

Die Technik der Kunstseide-Luftspitzen-Fabrikation nach dem sog. Trockenbeleverfahren — ich möchte mir dieses zum Gegenstand meiner Besprechung machen — erscheint recht einfach. Ein sog. „Stickuntergrund" aus Baumwolle wird mit kerrosoven Salzen (meist Tonerdesulfat) imprägniert, hierauf mit „ätzechtgefärbter" Kunstseide unter Mitverwendung von glanzhaltigem Baumwolle (zur Festigung) kunstvoll bestickt und nun im Karbonisierofen etwa 15 Minuten lang einer trockenen Erhitzung auf 120° ausgesetzt. Dieser Wärmegrad genügt um den präparierten Untergrund völlig mürbe zu machen, ohne dabei Festigkeit und Glanz der anfliegenden Stickerei zu beeinträchtigen. Man klopft alsdann die „karbonisierte" Stickerei in besonderen Klopfmaschinen unter gleichzeitigem Absaugen des abfallenden Staubes aus, wodurch die eigentliche Stickerei übrig bleibt, die man durch Entzünden in Benzin von den letzten Staubresten befreien und schließlich zuletzt mit einem Appretierpräparat fertigen kann. — Dies ist in großen Zügen das Verfahren, welches trotz seiner scheinbaren Einfachheit doch sehr leicht zu fehlerhafter Ware führt, wenn nicht in allen Fabrikationsstadien mit größter Vorsicht gearbeitet wird und beste Rohmaterialien Verwendung finden. — Hieraus erklären sich auch die vielfachen Zivilprozesse und Schadensersatzansprüche, die der Lieferung verdorbener Luftspitzen auf dem Fuße folgen, wobei es als besonderer Übel empfunden wird, daß in vielen Fällen an der schadhaften Luftspitze die wirkliche Ursache des Schadens nachträglich gar nicht mehr mit Sicherheit festzustellen ist. Kann man es unter diesen Umständen bei ungenügender Aufklärung den Fällen dem Kunstseidefabrikanten, dem Färber, dem Sticker oder dem Karbonisierer verübeln, wenn einer die Schuld auf den anderen abwälzt im Bewußtsein sein Bestes geliefert zu haben? Die manchmal „Luftspitzen-Prozesse" bei denen ich als gerichtlich bestellter Sachverständiger tätig war, beschäftigten sich fast stets mit geradezu lächerlich kleinen Streit-Wertsummen als Streitgegenstand, doch konnte man es verstehen, daß die Parteien ungeachtet der hohen Prozeßkosten nach gerichtlicher Entscheidung drängten, lag doch im Verzicht auf bestehende Rechte oder im Eingehen auf Vergleich die große Gefahr, daß in künftigen Schadensfällen vom Unschuldigen wiederum die Kosten für Arbeitslohn und verdorbenes Material getragen werden müßten. So erhoffen denn die Parteien vom chemischen Sachverständigen wissenschaftliche Aufhellung des Streitfalles und vom Richter ihr gutes Recht, Aufgaben, um die gar häufig weder Chemiker, noch Jurist zu beneiden sind.

Bei Beurteilung solcher Schäden wird man zweckmäßig die Rohmaterialien und einzelnen Herstellungsphasen getrennt ins Auge zu fassen haben. — Unter den Rohmaterialien ist es anerkannt die Kunstseide, an deren Qualität wir die höchsten Ansprüche stellen müssen. Im Chemnitzer-Plauener Gebiet sind es unter den bekannten Kunstseidetypen: Nitroseide, Viskose und Glanzstoff, namentlich die beiden letzteren, die das Ausgangsmaterial für die Luftspitzen-Herstellung bilden. Jede dieser Kunstseiden hat ihre gewissen Vorzüge. Für die Luftspitzen-Fabrikation zeichnet sie der billige Preis und der hohe Glanz gegenüber Naturseide besonders geeignet. Nitroseide zeigt flimmernden, Viskose silberartigen und Glanzstoff mehr glasartigen Glanz, wobei natürlich die verschiedene Fabrikationsweise der einzelnen Fabriken nicht ohne Einfluß bleibt. In der Farbe erkennt der Fachmann die Nitroseide und Glanzstoffseide ohne weiteres am

Digitized by Google

reicen oder bläulichen Weiß, während Viskoseseide gelblichen Stich zeigt.

Um Nitroseide von den anderen Fabrikaten chemisch zu unterscheiden bedient man sich zweckmäßig der Diphenylamin-Schwefelsäure, welche die Seidee dieser Art sofort intensiv blau färbt, da sie stets noch Spuren von Salpetersäureestern enthalten. Auch Ruthenium rot kann auch Beitzen als Reagens zur Kennzeichnung der einzelnen Kunstseiden dienen. Ruthenium rot lebt Zellulose gar nicht an, zeigt dagegen zu den natürlichen Verunreinigungen der Zellulose eine gewisse Vorliebe die in einer Anfärbung der betreffenden und charakteristischen Substanzen ihren äußerlichen Ausdruck findet. Während rohe entgebleichte Baumwolle von Rutheniumrot nur schwach angefärbt wird, färbt sich Nitrozellulose mit erwähntem Reagens gar nicht, Dinitrozellulose stark rot, Kupferseide schwach und Viskoseseide intensiv rosa an. Auch Methylenblau in 2%iger Lösung ist ein Unterscheidungsmittel der 3 Kunstseidetypen geeignet: es färbt die Nitroseide lebhaft marmorblau, die Kupferzellulose nur schwach und die Viskose stark blau an. Nicht unerwähnt sei endlich das verschiedenartige Verhalten der einzelnen Kunstseiden zu konzentrierter Schwefelsäure. Viskose wird beim Uebergiessen rötlich bräunlich und nach einer Stunde rotbraun gefärbt, während Kupferoxydammoniak Seide bei gleicher Behandlungsweise zuerst gelblich und nach einer Stunde graubräunlich gefärbt wird. Nitrozellulose-Seide bleibt beim Uebergiessen mit Schwefelsäure fast farblos und färbt sich erst in etwa 1 Stunde schwach gelblich an.

Ich habe mich mit der Unterscheidung der drei wichtigsten Kunstseidetypen etwas eingehender befaßt, weil es für die Herstellung der Luftspitzen insbesondere für das Färben der Rohware, wie ich später zeigen werde, nicht gleichgültig ist, welche Kunstseide im Einzelfalle verwendet wird. Der Färber wird daher gut tun, solche einfache Prüfungen dann durchführen, wenn ihm die Natur der Kunstseide unbekannt ist, um sich vor Nachteilen zu schützen.

Von einer für Luftspitzen Fabrikation für das Trockenbeizverfahren brauchbaren Kunstseide müssen wir vor allem verlangen, daß die zu verwendende Ware auch halbstündigem Erhitzen auf 120° C möglichst konstante Bezugsgröße Festigkeit, Dehnbarkeit, Glanz und Grifff behält. Unsere großen Kunstseidefabriken sollten in ihrem eigenen Interesse keine Kunstseide für gedachten Zweck in den Verkehr bringen, die nicht auf Karbonisierechtheit vorgeprüft wurde. Eine Kunstseide mag für alle anderen Verwendungsarten vorzüglich geeignet, für die Herstellung von Luftspitzen aber vollkommen unbrauchbar sein, wie ich mich vielfach überzeugen konnte. Man kann dem Färber unmöglich zumuten, jede Kunstseide einer vorherigen Prüfung auf karbonisierechte Eigenschaften hin zu unterziehen. Er muß a priori blindlings die Gewißheit haben, daß die Ware tadellos ist. Jedenfalls empfiehlt es sich für den Färber, wenn er von jeder Partie einige ungefärbte und gefärbte Strängchen unter Zeugen entnimmt und versiegelt aufbewahrt, um dann wenigstens eine Handhabe wenn Reklamationen laut werden, feststellen zu lassen ob die Kunstseide karbonisierecht geliefert worden war.

Ich gehe in Nachstehendem eine kleine Uebersicht der Festigkeits- und Dehnbarkeitsverluste einiger von mir geprüfter Nitroseiden der Handels, um den Einfluß halbstündigen Erhitzens auf 120° zum Vergleich zu bringen.

	Kunstseidemarke				
Festigkeit	C	T	O	M	S
vor dem Erhitzen	143 g	171 g	191 g	174 g	156 g
nach „ „	127 „	120 „	177 „	186 „	unbest.
somit Verlust	ca. 9%	ca. 29%	ca. 7%	Zunahme für Festigkeit	ca. 100%

Dehnbarkeit	C	T	O	M	S
vor dem Erhitzen	8,6	10,2	11,3	11,0	?
nach „ „	3,4	5,3	7,2	11,9	?
somit Verlust	ca. 40%	ca. 48%	ca. 35%	Zunahme für Dehnbarkeit	?

Hieraus ist ersichtlich, daß von den 5 Nitroseiden die Marke „S" am meisten, nach dieser die Marke „T" an Festigkeit gelitten hatte, während bei Marke „O" und „C" nur geringer Festigkeitsverlust, bei Marke „M" sogar Festigkeitszunahme zu verzeichnen war. Die Marke „S" war übrigens technisch mit Schwefelsäure verunreinigt, was das eigenartige Ergebnis ohne weiteres erklärt.

Mit dieser Gegenüberstellung soll selbstverständlich nicht gesagt sein, daß alle von mir untersuchten Nitroseiden nach dem Erhitzen auf 120° solche Festigkeitsverluste gezeigt hätten, denn eine große Zahl derselben erwies sich äußerst widerstandsfähig. So fand ich unlängst eine neue Nitroseide, die etwa 47 Minuten Temperaturen von 104—109°, 20 Minuten einer Erhitzung auf 120° unterlegen hatte und dabei in ihrer Festigkeit von 174 g auf 186 g, in ihrer Dehnbarkeit von 11 auf 11,9 angestiegen war.

Unsere erstklassigen Fabriken wissen heute sehr gut, daß eine sachgemäße Denitrierung, sowie die Fehlen starker Verunreinigungen geradezu eine Voraussetzung für die Verwendbarkeit einer Kunstseide zur Luftspitzenfabrikation ist.

Daß vielfach unsere Nitroseiden auf den Markt geworfen werden, habe ich im Genüge beobachtet. Anscheinend handelte es sich dabei um Ware, die einem ungeeignet erprobten Fabrikationsverfahren ihr Dasein verdankte. Jeder Eingeweihte weiß, wie schwierig die Herstellung von tadelloser Kunstseide ist und wie selbst geringfügige Betriebsfehler zu größten Schäden führen können. So fand ich wiederholt eine „Ware", die bei hoher Glanzlosigkeit beträchtliche Mengen an freier und gebundener Schwefelsäure enthielt. In einem Falle wurde zur Absättigung der in 100 g Nitroseide enthaltenen freien Schwefelsäure 5,7 ccm, im anderen Falle 6,6 ccm Normalalkalilauge verbraucht. Solche Produkte müssen schadhaft zu streichen Färbung im Karbonisierofen ohne an Zerstörung der Luftspitze und der Farbe innenen führen. Kalkig anschende Nitroseiden, mag auch die Fleckigkeit nur auf wenige Punkte beschränkt sein, sind daher stets verdächtige Produkte, denn in der Regel greift das Uebel beim Lagern der Ware immer weiter um sich. Der Färber kann auch durch Benetzen der glanzlosen Stellen mit Wasser und Hinzubringen von blauem Lakmuspapier an der starken Rötung des Papiers leicht überzeugen, daß hier saure Verunreinigungen bestehen und wird deshalb stark saure Nitroseiden sofort zurückweisen, um nicht nachträglich wenn die Ware gefärbt ist und manche Eigenschaften besitzt, eine Verantwortung darüber gegenüber zu werden, er hätte nicht „Ausschuß" gefärbt.

Sachgemäße Denitrierung ist ein weiteres Erfordernis, der wir an gute Nitroseide stellen müssen, da die nachträgliche Abspaltung von Stickstoff Sauerstoff Verbindungen, die Oxidation, bzw. Hydrolysierung der Zellulose außerordentlich begünstigt und zum Teil werden der Ware beim Karbonisieren führen kann. Daß auch unsachgemäßes Bleichen und Trocknen bei Herstellung der Kunstseide von größter Wichtigkeit für Festigkeit und Dauerhaftigkeit der Produkte werden kann, sei nur nebenbei erwähnt. Beim Bleichen hat man hauptsächlich mit einer Bildung von Oxyzellulose zu rechnen, wenn die Bleichlösungen zu stark angewendet werden. Die Faserstoffe halten den Chlor außerordentlich stark fest, so daß nur erst nach Verlauf einiger Monate während des Lagerns der Ware die verborgenen Schäden durch Gelbfärbung und dergl. zu

Digitized by Google

Tage treten. Das Bleichen muß daher mit größter Vorsicht möglichst langsam vorgenommen werden.

Auch bei den Kupferoxydammoniak- (Glanzstoff) und Viskose-Kunstseiden werden Prüfungen auf Karbonisierechtheit zweckmäßig vorzunehmen sein, wiewohl bei diesen Produkten Faserschwächungen infolge Säurewirkungen viel weniger in Frage kommen.

Viskose ist besonders auf die Farbnuance zu prüfen, die sie nach Erhitzung auf 120° erhält. Es sind nur Viskosen begegnet, die nach dieser Behandlung intensiv gelbe Farbenumschlag aufwiesen, welches Verhalten durchaus nicht gleichgültig ist, wenn der Färber auf zarte helle Farben arbeitet.

Die zur Fragung der Stückerei mitunterstückende Baumwolle hat wohl kaum jemals Veranlassung zur Entstehung von Luftspitzenschäden gegeben, es sei denn, daß sie unsachgemäß gefärbt worden wäre (siehe unten). Dagegen kann der sogenannte Baumwoll-Stückuntergrund zum Uebelstand werden, wenn er in unsachgemäßer Weise präpariert worden ist. Wie schon früher erwähnt, bedient man sich als Aetzmaterial meist der schwefelsauren Tonerde. Einige andere Substanzen sind mir aus Zivilprozessen bekannt geworden, doch sehe ich im Interesse der Wahrung von Fabrikations-Geheimnissen davon ab, sie zu benennen.

Als bedenkliche Imprägnierungsmittel muß ich alle in der Hitze flüchtigen korrodierenden Substanzen, so z. B. Salzsäure-Salzsäure-Verbindungen oder Chlormagnesium bezeichnen, denn man hat mit der Möglichkeit zu rechnen, daß diese Körper während des Karbonisiervorganges auch im Bereiche der Kunstseidestückerei Schaden stiften. Mit Recht ist in einigen Zivilprozessen seitens der Parteien die Frage gestellt worden, ob der Untergrund Substanzen enthielt, die bei der Karbonisierungs-Temperatur flüchtig sind. Ich kann daher die Karbonisierung von Verwendung derartiger Chemikalien ent warnen. Jedenfalls muß die Imprägnierung des Stückentergrundes eine solche sein, daß beim Erhitzen des Stoffes auf 120° in längstens 15 Minuten völliges Mürbwerden eintritt. Eine längere Zeitdauer sei deshalb nicht wünschenswert, weil die Stückerei in diesem Falle entgegensetzt werden müssten, was im Interesse der Festigkeit der Kunstseidestücke bedenklich erscheint.

Gleichzeitige Imprägnierung des Stückentergrundes mit Schwefelsäure — etwa als chemischen Zusatz zum Tonerdesulfat —, um das Mürbwerden beim Karbonisieren zu beschleunigen, ist nicht ratsam, da die Schwefelsäure infolge ihrer hohen Wasseranziehungs-Fähigkeit den Untergrund zu sehr durchfeuchtet und so die Gefahr eines Uebertritts korrosiver Salze in die Stückerei heraufbeschwören kann. Kleinste technische Verunreinigungen des Imprägnierungssalzes mit Schwefelsäure schon dem natürlich nichts.

Da in einem Prozeßfalle wegen der Möglichkeit solcher Säureschädigung die Frage gestellt wurde, wieviel kg Baumwollstoff mit 100 kg wässriger Salzlösung imprägnierbar wären, habe ich diesbezügliche praktische Versuche angestellt mit dem Ergebnis, daß mit diesem Quantum allermindestens 100 kg (nach unten abgerundet, denn der Versuch ergab 145 kg) Stückentergrund imprägniert werden können, im Gegensatze zu der Behauptung, daß diese Salzlösung für höchstens 10 kg Baumwollstoff ausreiche.

Nach Besprechung der wichtigsten Rohmaterialien dürfte nunmehr auf die einzelnen Phasen des Herstellungsverfahrens der Luftspitzen einzugehen sein. Von besonderer Wichtigkeit ist hierbei ein sachgemäßes Aetzen des Färbens der Kunstseide. Als erster Grundsatz hierbei gilt: Jeder Kunstseidetyp erfordert seine besondere Färbeverfahren, d. h. man kann Nitroseide nicht nach dem gleichen Verfahren und mit dem gleichen Farbstoff färben, wie wenn es sich um Färben von Viskose oder Glanzstoff handelt. Wie notwendig die Beibehaltung dieser Vorschrift ist, beweist die von wenig Sachkenntnis sprechende Aussage eines Färbers: „Ich färbe immer nach einem Rezept, mag es Viskose oder eine andere Kunstseide sein." Man möge sich doch vergegenwärtigen, daß eine Nitroseide infolge ihres Gehaltes an Stickstoff, wie auch Hydro- und Oxyzellulosen, außerordentlich der natürlichen Seide und Wolle ähnelt und deshalb keiner Vorbeize bedarf, während z. B. Glanzstoff der reinen Zellulose ähnelt, also für die Aufnahme vieler Farbstoffe vorgebeizt werden muß. Viskose ist für substantive Farbstoffe außerordentlich aufnahmefähig. Nitroseide zeigt hierzu geringere Affinität, wohl aber zu basischen Farbstoffen. Viskose und Glanzstoff ähneln somit in färberischer Hinsicht außerordentlich der mercerisierten Baumwolle. — Die Notwendigkeit einer Kenntnis der Natur der zu färbenden Kunstseide liegt daher offen zu Tage und möge deshalb nochmals auf die unter „Kunstseide" niedergelegten Unterscheidungsmerkmale verwiesen sein. — Es kann hier nicht meine Aufgabe sein, auf die einzelnen Färbeverfahren zu weit einzugehen. Nur folgendes sei erwähnt: Substantive Farben (Diaminfarben) sind für Nitroseide nicht empfehlenswert, während für Glanzstoff und Viskose substantive Farbstoffe als geeignet bezeichnet werden können. Helle Nüancen sind bei letztgenannten Seidenarten mit basischen Farbstoffen zu erzielen, doch ist für echte Färbungen Vorbeizung notwendig. Ganz und gar ungeeignet sind für ätzechte Färbungen die Schwefelfarbstoffe. Auch Anilinschwarz kann ich nicht empfehlen. Anwendung von Mineralsäure beim Färben von Kunstseide ist stets gefährlich, da schon eine spurenweise Anwesenheit von eingewanderter Säure bei der Karbonisierungstemperatur (120° C.) schädlich zu wirken vermag. Es empfiehlt sich den Nitroseiden — bei Viskose und Glanzstoff ist dies weniger notwendig — vor dem eigentlichen Färben ein Bad (etwa 2% vom Gewicht der Ware) von eingegerbtem Netron zu geben, hierdurch wird freie Mineralsäure, die der Kunstseide von der Fabrikation anhaftet, in unschädliche mineralsaure Netron übergeführt. Nach dieser Passage spült man flüchtig und färbt in bekannter Weise. Ein sehr gutes Schwarz für Trockenetze ist das Jennaschwarz, während ich z. B. mit dem so prächtigen Columbia-Echtschwarz sehr ungünstige Resultate zu verzeichnen hatte, wie nachstehende kleine Uebersicht darlegen möge:

Oberg-Kunstseide.

mit Jennaschwarz gefärbt		
nichterhitzt	183 g Festigkeit	Verlust rund 20%
auf 120° erhitzt	147 „ „	
mit Columbia-Echtschwarz gefärbt		
nichterhitzt	184 g Festigkeit	Verlust rund 100%
auf 120° erhitzt	völlig zerfallen, nicht meßbar	

Hieraus ist ohne weiteres ersichtlich, daß die mit Columbia-Echtschwarz hergestellte Kunstseide für die Trockenbeize absolut unbrauchbar gewesen wäre.

Bei der Wahl neuer Farbstoffe kann dem Färber deshalb dringend empfohlen werden, die Farbstoffbanken jeweils zu befragen, ob der Farbstoff farbenstarkrecht und für den betreffenden Kunstseidetyp auch geeignet ist.

Da die Festigkeit der Kunstseide im ersten Zustande bekanntlich sehr herabgemindert ist, sind die Färbegefäße ein glatte Gefäße zu verwenden, die ein Hängenbleiben oder Zerreißen der Seide ausschließen. Zur Vermeidung des Ueberhitzens der Färbebäder benützt man am besten direkten Dampf. Die Abwickelung an der Docke ist kunstgerecht eingerichtet, da sie zum Zerreißen der ganzen Ware führen würde. Das Abziehen dem sollte nur auch dem Einwickeln der Ware in ein Tuch vorgenommen werden. Unmittelbar darauf ist die

Digitized by Google

nasse Kunstseide an einem mäßig warmen Ort zu trocknen, wobei natürlich jede Ueberhitzung auszuschließen ist. Zum Avivieren der gefärbten Ware darf niemals Schwefelsäure verwendet werden, da diese die Faser vollkommen zerstören würde, wenn später karbonisiert wird. — Im Anschluß an die Betrachtung der Färbeverfahren für die Kunstseide sei noch in Kürze der färberischen Behandlung der Baumwolle gedacht. Hier möchte ich vor Verwendung der Schwefelfarbstoffe warnen. Erst kürzlich war ich in der Lage, bei morschen Luftspitzen festzustellen, daß wohl die Kunstseide intakt, die naturnatürlichen Baumwolle dagegen vollkommen faul geworden war. Eine genaue Prüfung zeigte nun, daß die Baumwolle mit einem Sulfinschwarz — entgegen der Vorschrift substantiver Farbstoffe — gefärbt wurde. Da man einkalische Nachbehandlung oder eine solche mit Natriumsulfat stattgefunden hatte, läßt sich nachträglich nicht mehr mit Sicherheit feststellen. Jedenfalls muß damit gerechnet werden, daß von den Schwefelfarbstoffen infolge eng untrennbarer Oxydation dem Farbstoffe, wenn nicht durch Oxydation entstehende Schwefelsäure entstehen kann, die bekanntlich für die Frage der Faserschwächung von allergrößter Bedeutung ist, namentlich wenn Erhitzung der Faser auf 120° beim Karbonisieren erfolgt.

Ich kommt nun zum Verstricken der Kunstseide. Auch bei diesem Arbeitsgange empfiehlt sich manncherlei Vorsicht. Eine Gefährdungsquelle bietet das Aufbewahren der fertigen Stickereien in feuchten Räumen. Wie schon früher erwähnt, ist der baumwollene Stickuntergrund infolge seiner Imprägnierung mit hygroskopischen Salzen in sehr beträchtlichem Grade befähigt, aus der Atmosphäre Wasser anzuziehen. Auch die Kunstseide, namentlich die Viskose, besitzt diese Eigenschaft in besonderem Maße. Unterläßt man solche feuchtgewordene Stickereien der Lagerung, so wird die Kunstseide infolge ihrer hydrophilen Eigenschaften nach und nach auch Feuchtigkeit aus dem Untergrund anziehen und damit gleichzeitig Verunreinigung durch korrosive Salze erfahren. Eine solche „Infektionsquelle" der nicht karbonisierten Stickerei ist gleichbedeutend mit ihrem späteren Untergang im Karbonisierofen. Hier bedarf es gar nicht erst der hohen Karbonisierungstemperatur von 120°, um die Zerstörung der Textilfaser einzuleiten und es ist grundsätzlich, aus jeder zerstörten Stickerei den Schluß auf stattgehabte Unterhitzung beim Karbonisieren zu ziehen, wie dies so häufig geschieht. Bei einer solchen verbrechlichen Salzwanderung vom Stickereigrund in die Stickerei und ohne Zweifel jenen Fasern am meisten gefährdet, die mit dem präparierten Baumwollstoff in unmittelbarer Berührung stehen. Hauptsächlich sind dann die feinen Verbindungsfäden und Leitornamente, die zwischen den dicken Kunstseidenblumen liegen. Letztere dagegen werden sich verhältnismäßig widerstandsfähig verhalten, es sei denn, daß die Durchtränkung der Stickerei eine ungewöhnlich starke gewesen wäre. Wird eine solche verunreinigte Stickerei später in normaler Weise karbonisiert, dann können die dicken Blumen tadellos erhalten sein, während das umgebende feine Gewebe mehr oder minder zerstört ist. Ein solcher Fall lag mir erst neulich zur Begutachtung vor. Hierbei wurde seitens der einen Partei der Standpunkt vertreten, die Ware wäre im Karbonisierofen zu stark erhitzt worden. Glücklicherweise fand sich auch unkarbonisierte Stickerei vor, die bei einem von mir mit größter Vorsicht ausgeführten Karbonisierversuch gleichfalls schadhaft wurde. Der Fehler konnte demnach unmöglich im Karbonisieren liegen. Auffällig war hierbei das Bild, das die karbonisierten, oben noch nicht angeklopften Stickereien samt dem hinzugewordenen Untergrunde zeigte. Man konnte unschwer erkennen, daß der Untergrund überall dort, wo er an die Stickerei angrenzte, verhältnismäßig holzartig in den nichtbestickten Bezirken eher dunkelbraun geworden war. Die hellfarbigen Partien des Untergrundes stellten einen förmlichen Saum um die Stickerei dar. Ich konnte mir diese auffällige Erscheinung nur dadurch erklären, daß der Untergrund infolge des Salzaustausches mit der Stickerei an den hellen Stellen stärker an Imprägnierungssalzen geworden und dadurch nicht so stark verbrannt worden war, wie an den dunkleren Stellen. Die Schlußfolgerung auf eine frühere Durchfeuchtung der nicht karbonisierten Stickerei sei zu während des Stickens, sei es während der Lagerung der fertigen Stickerei, lag daher ungemein nahe. Da aus den Prozeßakten hervorging, daß die Besticker in einem Fabrik-Nähen stattgefunden hatte, mußte die Durchfeuchtung in diesen Räumen zunächst in Frage kommen. Jedenfalls wird man der Aufbewahrung halbfertiger Luftspitzenstickereien besonderes Augenmerk zu widmen haben, sei es beim Sticken, sei es beim Karbonisieren. Insbesondere muß die Lagerung in feuchten Räumen sorgfältig vermieden werden.

Eine weitere Gefahrenquelle zum Eintritt von Materialschäden bietet das zeitgemäße Karbonisieren der Stickerei. Bekanntlich dienen zum Karbonisieren der halbfertigen Ware mit Leuchtgas geheizte Oefen, durch deren Mitte die zu karbonisierende Stickereistreifen auf beweglichen Rollen in langsamem Zug geführt wird, wobei Erhitzung auf höchstens 120° stattfinden darf. Die Karbonisiertemperatur muß mit dem Thermometer sorgfältig kontrolliert werden, da eine Ueberhitzung der Stickerei infolge plötzlich gesteigerter Gasdruckes zu Zerstörung der Kunstseide führen muß. Ich habe deshalb die Anbringung von Thermoregulatoren oder nichtrischen Kontaktthermometern ungedingt empfohlen. Durch diese Vorrichtung und Ueberhitzungen so gut wie ausgeschlossen. Auch bieten solche Sicherheitsmaßregeln den Vorteil, daß sich der Karbonisierer im Streitfalle jederzeit darauf berufen kann, alles getan zu haben, was im Interesse einer sorgfältigen Temperaturkontrolle des Ofens geboten ist. Die Karbonisieröfen müssen selbstverständlich mit rasch leitungsleitenden Entlüftungs-Vorrichtungen versehen sein, die es gestatten, kühle trockene Luft zuzuführen, falls wider Erwarten eine plötzliche Temperaturerhöhung eintreten sollte. Zuverlässige Arbeitskräfte sind eine Grundbedingung für den Ausfall gleichmäßiger karbonisierter Ware.

Als letzte Arbeitsphase ist das Klopfen der karbonisierten Stickerei zu erwähnen. Der Karbonisierer verwendet hierzu Klopfmaschinen, deren Konstruktion ein gleichzeitiges Absaugen der anhaftenden Staubes gestattet. Luftspitzenschäden können es dann nur stehen, wenn die Bürsten ungleichmäßig abgenutzt sind oder wenn an ihrer Herstellung minderwertiges und nicht elastisches Material verwendet wurde.

Damit schließen ich meine Betrachtungen. Mögen sie dazu beitragen, die gesunde Weiterentwicklung eines schönen Industriezweiges unseres Sachsenlandes zu fördern, dann wäre der Zweck dieser Zeilen erfüllt!

Digitized by Google

Die Nitro-Kunstseide.

Von Ingenieur-Chemiker W. Mittmeheitung.

(Fortsetzung.)

5. Wir gelangen nun aus dem Kollodiumhause in den Spinnsaal. Man muß sich dieser nicht so einfach vorstellen, denn das Kollodium läßt sich sehr schwer durch Leitungen überführen. Erfolgt nämlich die Zuführung nicht unter Druck, so bleibt das Material infolge seiner Reibung in den Leitungen einfach stecken. Aber wenn auch mit Druck gearbeitet wird, so müssen dazu ganz besonders konstruierte Apparate sein, da sonst der Nutzeffekt durch die Eigenartigkeit der Materie des eingesaugten Kollodium infolge des außerordentlich niedrigen Siedepunktes des zur Verwendung kommenden Lösungsmittels vollkommen ausgeschlossen wird. Der Kolben einer Pumpe, welcher während seiner Ansaugeperiode eine Depression erzeugt, die niemals mehr als die Höhe des Barometerstandes erreichen kann, wird demzufolge eine Verdampfung des Aethers stattfinden lassen, welche jeden Nutzeffekt ausschließt. Diesen Uebelstand beseitigt das Verfahren von Deemarnie Morone und Denis (D.R.P. 197167 29. 3. 1905, schweizerisches Patent 33335, französisches Patent 342655). Die Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die Pumpen mit gesteuerten Ansaugeventilen arbeiten.

Im Spinnsaal sind diverse Spinnmaschinen aufgestellt. Bevor ich aber auf Einzelheiten eingehen kann, möchte ich über das Prinzip im allgemeinen reden.

Das gut entlüftete und filtrierte Kollodium soll zu einem Faden versponnen werden; es dürfte immerhin bekannt sein, daß Kollodium an der Luft erstarrt, indem die flüchtigen Bestandteile verdunsten. Auf dieser Eigenschaft beruht die Kunstseidefabrikation, d. h. aus Kollodium wird ein Faden gezogen. Und zwar findet folgender Vorgang statt: das Kollodium wird unter Druck durch feine Oeffnungen gepreßt und zum Erstarren gebracht. Dafür gibt es zwei verschiedene Wege. Erstens, daß man den aus der Düse austretenden Faden auf einem möglichst langen Weg zu den Aufwicklungsvorrichtungen gelangen läßt, oder zweitens, daß man den Faden durch solche Lösungen bringt (z. B. Wasser), die ihn sofort erstarren lassen.

Es ist wohl ohne weiteres einzusehen, daß der erste Weg den großen Nachteil hat, daß dabei durch Verdunstung viel Lösungsmittel verloren gehen muß, daß zweitens dadurch die Luft des Spinnsaales mit schädlichen Aether-Alkoholdämpfen geschwängert wird und dadurch zur schon explosiven Masse noch eine explosive feuergefährliche Atmosphäre geschaffen wird. Außerdem ist die Erstarrung immer von der Beschaffenheit der Umgebung abhängig und da diese immer großen Schwankungen unterworfen ist, so wird ein sehr ungleichmäßiges Material erzeugt.

Im anderen Falle finden wir diese Umstände fast beseitigt. Allerdings wurde der Faden in reinem Wasser allein sehr ungleichmäßig ausfallen, daher erneuert man am zweckmäßigsten erst dann das Fällungswasser, wenn es eine gewisse Konzentration schon überstiegen hat und auf die Nitroseide lösend einwirken würde. Im Jahre 1905 sind eine Unmenge von Patenten erteilt worden, so daß man oft nicht mehr im klaren ist, ob man etwas fabrikmäßig betreiben darf oder ein Verfahren verletzt. Der Gebrauch, wie ich schon oben erwähnt habe, als Hauptbestandteil meines Lösungsmittels Methylalkohol zu verwenden, bringt es schon von selber mit sich, daß die Fäden, welche im Wasser erstarren sollen, diesem den größten Teil des Lösungsmittels also Methylalkohol, abgeben. Methylalkoholhaltiges Wasser ist aber viel vorteilhafter als reines Wasser, da der Faden dabei viel fester wird, denn wasserhaltiger Methylalkohol bewirkt eine vollkommene Fällung der Nitrozellulose.

A. Lumière et ses fils in Lyon kennzeichnen ein Verfahren dadurch, daß sie als Fällungsmittel die bekannten Lösungsmittel für Nitrozellulose verwenden, nachdem ihnen Wasser oder andere geeignete Stoffe in solchen Mengen zugesetzt wurde, daß dadurch ihr Lösungsvermögen für Nitrozellulose gerade noch aufgehoben wird. D.R.P. 177957 vom 16. XII. 05. Französisches Patent 361960.

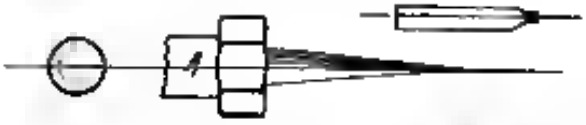
Das Prinzip einer Spinnmaschine ist aus der Figur 1 zu ersehen. Die Kollodiumfaser tritt aus A

Fig. 1.

durch eine Düse in die Erstarrungsflüssigkeit, also Wasser + Methylalkohol, und wird auf C aufgewickelt.

Es gibt nun sehr verschiedene Vorrichtungen um die Seide zu versponnen. In Figur 1 habe ich schon angezeigt, welche Operation stattfindet. Ich will mit meiner Skizze keineswegs einen Typus einer Maschine kennzeichnen, jeder Fachmann wird das wohl auch gleich sehen, sondern es soll nur daran gelegen sein, an der Hand einer einfachen Skizze den Herren Kollegen, die nicht in Kunstseidebetrieben beschäftigt sind, ein klares Bild über die Fabrikation zu geben. In Figur 2 und 3 sehen wir Typen von Düsen. Die Düse in Figur 2 stellt ein Blättchen aus Quarz, Metall oder Glas vor und ist mit lauter feinen Durchbohrungen versehen, aus denen das Kollodium gepreßt den Faden bildet. In A sehen wir die Befestigung der Düse an die Leitung. Die dünnen Einzelfädchen vereinigen sich beim Verspinnen zu einem Faden. In Figur 3 wird eine andere Art von Düsen aus Glas veranschaulicht. Bei dieser Anordnung müssen 8—22 solcher Düsen nebeneinander stehen und 8—20 solcher feinen Fäden werden zu einem vereinigt.

Fig. 2. Fig. 3.



Da ein Seidenfaden schon an und für sich äußerst dünn ist, so kann man sich ungefähr ein Bild machen, wie fein die Bohrungen in den Düsen sein müssen. Da diese Löcherchen sich sehr leicht verstopfen, so muß immer großer Vorrat dann vorhanden sein. Das Reinigen der verstopften Löcher muß mit großer Vorsicht vorgenommen werden. Von Alexander Bernstein wurde ein Blättchen hergestellt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß mit diesem einen Blättchen Fäden von verschiedenen Dimensionen hergestellt werden können; es besteht eigentlich aus zwei übereinanderliegenden und nacheinander derartig beweglichen Blättchen, dass das eine Blättchen den Querschnitt der Durchlaßöffnungen des anderen zu regulieren

gestattet und dadurch können die Oeffnungen größer oder kleiner sein. Das Blättchen soll noch die gute Eigenschaft besitzen, daß eine Verstopfung, wenigstens vollkommene, nicht so leicht eintreten kann. (D. R. P. 215 391 1909). Ein sehr interessantes Verfahren finden wir in dem österreichischen Patent 14 566, amerikanisches Patent 745 276; es ist dadurch gekennzeichnet, daß kleinste Lösungen, beispielsweise das Kollodium in sehr fein verteiltem Zustande in das Feld einer konvektiven elektrischen Entladung eingeführt werden, wodurch das Lösungsmittel verflüchtigt und die gelösten Körper nie mehr oder weniger feine Fasern ausgeschieden werden. Nach einem anderen Verfahren (D. R. P. 168 830, österreichisches Patent 28 581, D. R. P. 148 889 25. XII. 1902, britisches Patent 16 588 1903, österreichisches Patent 18 082, französisches Patent 334 507, schweizerisches Patent 29 683, amerikanisches Patent 750 502, D. R. P. 178 942 27. X. 1905, Zusatz zum Patent 148 889, österreichisches Patent 31 778, französisches Patent 367 980, britisches Patent 16 078 1906, schweizerisches Patent 35 436, amerikanisches Patent 838 758) von Dr. Thiele läßt der Erfinder die Fadenbildung in einer fortragenden Flüssigkeit sich vollziehen.

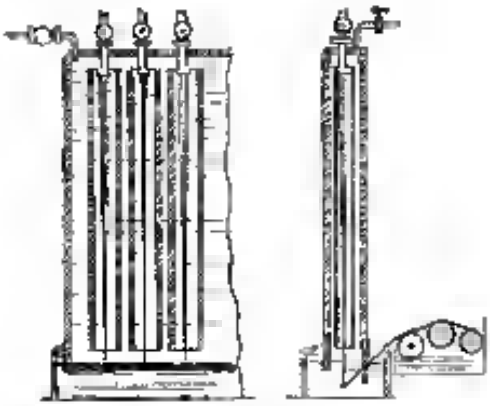


Fig. 4.

In Figur 4 sehen wir wieder eine andere Vorrichtung zum Verspinnen von Kollodium. Die Flüssigkeit wird von dem Luftdruck getragen. Auf Grund dieses Prinzipes ist von L. Lookmeyer D. R. P. 222 131 ein Apparat konstruiert worden, der dadurch gekennzeichnet ist, daß in einem oben geschlossenen nach in einen Untersatz hineinragenden mit Flüssigkeit zu füllenden Gefäß welches oben mit einem zu einer Luftpumpe führenden Rohr versehen ist, eine oder mehrere oben und unten offene bis in den Untersatz reichende Röhren parallel nebeneinander stehen. Am oberen Ende ragen die Spinnöffnungen mit Mundstücken versehen direkt hinein. So fällt der Faden und wird dadurch schon durch sein eigenes Gewicht gestreckt. Es entsteht selbstredend durch die Bewegung eine Strömung.

Ich glaube nun noch hefte ein hier ebenso klares Bild gegeben zu haben.

Von den Spulen wird die Seide auf Haspeln gewickelt und dann denitriert. Man zwirnt die Seide auch bevor sie ins Denitrierbad gelangt, was jedoch nicht Bedingung ist.

Es gibt gerade in Verspinnmaschinen die verschiedensten Typen. Ich gebe der Vollständigkeit halber noch einige Verfahren an, in denen die Seide an der Luft versponnen wird. D. R. P. 234 927 10. X. 1908, französisches Patent 403 242, schweizerisches Patent 45 288, britisches Patent 18 886 1909 von D. Loewe Paris.

Die Wiedergewinnung von Lösungsmitteln. Da der Preis von Lösungsmitteln im dauernden Steigen begriffen ist, dürfte es Grund genug sein, ein wirklich gutes Verfahren zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel zu schaffen. An dieser Stelle gebe ich der Uebersicht halber einige Zahlen an.

	Belgien	Oesterreich	Deutschland
100 Liter Alkohol	M 25 —	M 26 —	M 48 —
100 Liter Aether	M 52 —	M 55 —	M 85 —

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, mit welch ungeheurer technischen Vollkommenheit der Deutsche arbeiten muß, um ein gleiches Produkt auf den Markt zu bringen und welch geringer Verdienst ihm gegenüber unseren Nachbarn bleibt. In vielen Kunstseidefabriken wird das Lösungsmittel (also Aether, Methylalkohol und Alkohol) selbst dargestellt. Das einfachste und bekannteste Verfahren zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln ist die Destillation bei verschiedenen Temperaturen. Es gibt aber noch rationellere Verfahren, und zwar die Wiedergewinnung nicht allein aus der wiedergewonnenen Lösungsflüssigkeit sondern auch aus der Luft. Im D. R. P. 165 331 23. IV. 1904, französischen Patent 341 173, schweizerisches Patent 33 571, amerikanisches Patent 834 460, britisches Patent 4534 1905 wird ein Verfahren folgendermaßen gekennzeichnet: Der Erfinder stellt einen geschlossenen Kreislauf her, die Spinnformen bezw. Preßdüsen münden in den Kreislauf. Eine auf erhöhte Temperatur gehaltene Flüssigkeit unter vollständigem Luftabschluß bewirkt, daß der Aetherdampf hinter die Preßdüsen in einen Sammelbehälter tritt, aus dem er in einen Kondensator gelangt, der selbständig arbeitet und andererseits der Alkohol in die kreisende Flüssigkeit absorbiert wird, um nach genügender Anreicherung später destilliert zu werden.

Die Erfindung soll ferner noch den Vorteil haben, daß die Gespinste nach gleichzeitig denitriert werden können. In einem französischen Patent 5717, Zusatz zum französischen Patent 350 298 wird ein Verfahren beschrieben, das Lösungsmittel aus der Luft wieder zugewinnen.

Man rechnet in praktischen Betrieben $^3/_4$ der Lösungsmittel wiedergewinnen $^1/_4$ Verlust. In den Verlust ist aber schon das Lösungsmittel, welches zum Auflösen der Nitrozellulose verwendet wird, mit eingerechnet.

Zur Bedienung einer Spinnmaschine müssen ein geübteren Kräfte verwendet werden, da ungeübtes Personal mehr Schaden als Nutzen anrichtet. Wird Ausschuß fertig, so kann man, wenn die schlecht versponnene Seide gut getrocknet und zerschnitten ist, dieselbe wieder auflösen und daraus Kollodium machen, das in der Fabrikation Anwendung finden kann. Auch in diesem Raume muß äußerst vorsichtig umgegangen werden, da die versponnene Seide höchst explosiv ist.

(Schluß folgt.)

Digitized by Google

Ein Beitrag zur Kenntnis der Kaltvulkanisation des Kautschuks.[1]

Von Dr. Emile Bernhardt in Clermont-Ferrand
Deutsch bearbeitet von Dr. E. Kindermann, Großlichterfelde

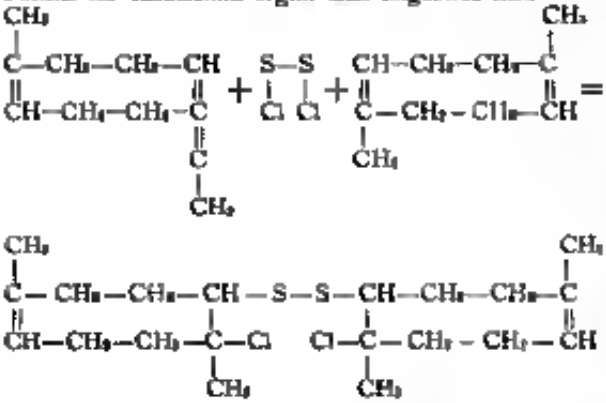
Im Jahre 1889 veröffentlichte Fawnitz[2]) als erster eine Theorie der Kaltvulkanisation, nach der dieser Vorgang in einer Substitution von Wasserstoff des Kautschukmoleküls durch Schwefel besteht und gleichzeitig eine Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure stattfindet. Im Gegensatz zu Fawnitz sprachen Thomson[3]) und Terry[4]) ein wirksamen Bestandteil des zur Kaltvulkanisation verwendeten Schwefelchlorürs in erster Linie der Chlor an und Terry glaubte sogar annehmen zu dürfen, daß der Schwefel selbst für den Vulkanisationsvorgang ohne jede Beimischung sei. Später konnte indessen Henriques[5]) nachweisen, daß das Reaktionsprodukt von Kautschuk und Schwefelchlorür sowohl Schwefel als auch Chlor enthielt und daß somit die Theorien von Fawnitz, Thomson und Terry den Tatsachen widersprachen. Zu dem gleichen Schlusse wie Henriques kam C. O. Weber, auch er stellte fest, daß auch bei der Kaltvulkanisation des Kautschuks das Schwefelchlorür die solche dem Kautschukmolekül anlagert. Durch Vermischung einer Lösung von 60 g Schwefelchlorür in 200 ccm Benzol und einer solchen von 50 g Parakautschuk in 1000 ccm Benzol (120% S_2Cl_2 bezogen auf Kautschuk) gelangte Weber zu einem Körper, der ein gelblich weißes Pulver darstellte; dieses war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln des Kautschuks unlöslich. Die Analysen der so erhaltenen Substanz stimmten vorzüglich auf die Formel $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$, durch Behandlung dieser Verbindung mit alkoholischer Natronlauge im Rohre gelang es ihm, zwei Moleküle Salzsäure abzuspalten. Das entstandene Produkt war ohne frei und sein Schwefelgehalt entsprach der Formel $C_{10}H_{16}S_2$. Da nun aber die technisch kaltvulkanisierten Kautschukwaren wesentlich weniger Schwefel enthalten als der Formel $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ zukommt, so fragte sich Weber, ob es sich bei diesen technischen Produkten um Mischungen von unverändertem Kautschuk und dieser Schwefelchlorüradditionsverbindung handelt, oder ob sie nicht eine bestimmte Verbindung von Kautschuk und Schwefelchlorür darstellen. Um diese Frage zu entscheiden, löste er 3 g Schwefelchlorür und 25,5 g Parakautschuk ($11,76\%$ S_2Cl_2 bezogen auf Kautschuk) in 1000 ccm Benzol und rührte. Die entstandene Substanz enthielt den technischen Produkten entsprechend etwa 5% Schwefel und war in Benzol unlöslich. Daraus schloß Weber die Bildung einer Verbindung $(C_{10}H_{16})_{10}S_2Cl_2$, deren Schwefelchlorürgehalt zehnmal geringer ist als derjenige der vorher erwähnten Körper $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$. Ferner hat er entstand der gleiche Produkt bei der Vereinigung einer Lösung von 9,03 g Schwefelchlorür in 100 ccm Benzol mit einer solchen von 99,97 g Parakautschuk ($9,02\%$ S_2Cl_2 bezogen auf Kautschuk) in 4500 ccm Benzol. Die Analyse ergab vorzüglich auf die Formel $(C_{10}H_{16})_{10}S_2Cl_2$. Auf diesen Versuchsergebnissen und der Ähnlichkeit in Bezug, die zwischen der Wirkung des Schwefelchlorürs auf Kautschuk und derjenigen des Schwefelchlorürs auf Äthylen und Amylen[6]) besteht, kam Weber zu dem Schlusse, daß dem höchsten zu erwartenden Vulkanisationsprodukt die Formel $(C_{10}H_{16})_n(S_2Cl_2)_m$ zukommt, während die niedrigste Vulkanisationsstufe den Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})_nS_2Cl_2$ entspricht. Diese beiden Verbindungen stellen die Grenzen einer Reihe von Additionsprodukten dar, deren Zusammensetzung durch den allgemeinen Ausdruck $(C_{10}H_{16})_n(S_2Cl_2)_m$ gegeben ist, in welchem n einen Wert zwischen 1 und 10 haben kann. Diese weitgehenden Schlußfolgerungen Webers mußten bei kritischer Betrachtung zu Zweifel Anlaß geben. Unmittelbar nach dem Erscheinen dieser Arbeit machte denn auch Henriques[7]) auf die wesentlichsten Einwände aufmerksam, die gegen diese Vulkanisationstheorie vorgebracht werden können. Vor allem hob er hervor, daß das von Weber analysierte Körpergemisch alle Kriterien einheitlicher Verbindungen vermissen ließen. „Sie enthielten eben nur ungefähr so viel Schwefel und Chlor, wie sich der angewandten Chlorschwefelmenge nach hätten erwarten müssen. Vor allem fehlt der Nachweis, daß auch beim Vulkanisieren mit bedeutend mehr als 12% Chlorschwefel doch nur dieselbe Verbindung $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ gebildet werde, während bei Anwendung von weniger als $9,02\%$ Chlorschwefel ein Teil des Kautschuks unvulkanisiert bleibt, also keine niedrigeren Vulkanisationsstufen existieren, als der Formel $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ entspricht." In seinem Werke „The Chemistry of India Rubber"[8]) erkannte Weber die Einwände Henriques' zum Teil an, er auf Grund einer Reihe neu vorgenommener Versuche der unteren Vulkanisationsgrenze die Formel $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ zuschrieb und als obere die Verbindung $(C_{10}H_{16})_{10}(S_2Cl_2)_{11}$ annahm. Demgegenüber stellte Budde[9]) fest, daß er vollkommen eine vulkanisierte Kautschukplatte in den Händen gehabt hätte, die $1,03\%$ Schwefel enthielten, also wesentlich weniger als der niedrigsten Vulkanisationsstufe Webers ($1,88\%$) zukommt.

Diese Versuche Webers wurden dann später von Hinrichsen und Meissenburg[10]) einer Nachprüfung unterzogen. Es gelang ihnen aber nicht, ein Produkt zu erhalten, das seinem Schwefelgehalte nach der Weberschen Verbindung $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ entsprach. Selbst unter Bedingungen, wie sie Weber angegeben hatte, entstanden Körper, deren Schwefelgehalt sehr stark verschieden. Hinrichsen und Meissenburg schrieben die große Verschiedenheit ihrer Ergebnisse Adsorptionserscheinungen zu, welche die Entfernung von dem Additionsprodukte enthaltenen Schwefel verhinderten, der durch Zersetzung des Schwefelchlorürs durch Luftfeuchtigkeit oder Behandlung mit Alkohol entstanden war. Eine Fortsetzung erhielten diese Versuche von Hinrichsen und Kindermann[11]), die sich meist indirekten Analysenverfahren bedienten. Wechselnde Mengen Schwefelchlorür wurden kautschukhaltigen Kautschuklösungen konstanten Gehalts zugefügt. Nach dieser bis vierwöchigem Stehen hatte sich der entstandene Niederschlag am Boden des Gefäßes festgesetzt. Mit Hilfe einer Pipette wurden sodann bekannte Volumina der über dem Niederschlage befindlichen klaren Flüssigkeit herausgenommen und die darin noch vorhandenen Schwefelchlorürmengen titrimetrisch. Aus diesem Resultate wurde dann an Kautschuk gebundene Schwefelchlorür berechnet. Es zeigte sich, daß die von Kautschuk aufgenommene Menge Schwefelchlorür innerhalb der Versuchsfehler konstant war. Aus den erhaltenen Werten schlossen Hinrichsen und Kindermann, daß es sich um eine bestimmte Verbindung

[1]) E. Bernhardt, Dissertation, Clermont-Ferrand, Juni 1912.
[2]) Fawnitz, Journ. Soc. Chem. Ind. 8, S. 366 (1889).
[3]) Thomson, Chem. News 62, S. 167 (1890).
[4]) Terry, Journ. Soc. Chem. Ind. 11, S. 670 (1892).
[5]) Henriques, Chemiker-Ztg. 17, S. 631 (1893).
[6]) Weber, Zeitschr. f. angew. Chem. 7, S. 112, 142 (1894).
[7]) Gerhardt, Liebigs Ann. 115, S. 270 (1860).
[8]) Henriques, Chem. Ztg. 18, S. 701 (1895 (1894).
[9]) London 1902, Ch. Griffin & Co.
[10]) Budde, Gummiztg. 21, S. 1207 (1907).
[11]) Hinrichsen u. Meissenburg, Chem. Ztg. 35, S. 756 (1909).
[12]) Hinrichsen u. Kindermann, Zeitschr. f. Chem. und Ind. d. Kolloide 6, S. 202 (1910).

Digitized by Google

($C_{10}H_{16}$)$_2$ S_2Cl_2 handelt. Die Reaktion verläuft nach ihnen analog derjenigen von Schwefelchlorür und Aethylen oder Amylen. Unter Anwendung der Harries'schen[1]) Formel für Kautschuk ergibt sich folgendes Bild:



Bei anhaltender Behandlung dieses Körpers mit ½ alkoholischer Natronlauge beobachteten Hinrichsen und Kindscher die Bildung einer dunkelbraunen harten Verbindung, die keine Chlorreaktion zeigte. Die Analysenergebnisse wiesen auf eine Substanz von der Formel $C_{20}H_{32}S_2$ hin, die aus ($C_{10}H_{16}$)$_2$ S_2Cl_2 durch Abspaltung zweier Molekül Salzsäure entsteht. Wenn nun auch diese Arbeiten den Vorgang der Kaltvulkanisation nicht vollständig aufzuklären vermochten, so ließen sich immerhin Andeutungen auffinden, die für die Existenz noch anderer als der vorerwähnten höchsten Verbindungsstufe sprachen. Am wahrscheinlichsten ist danach die Annahme, daß es sich bei technisch haltbaren Kautschukwaren um eine Art fester Lösung der Additionsverbindung in überschüssigem Kautschuk handelt.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung dieser Versuche durch Hinrichsen und Kindscher erschienen Versuche von Byeow[2]) über den gleichen Gegenstand. Er tauchte dünne Platten von Perakautschuk in stark verdünnte Benzinlösungen von Schwefelchlorür und bestimmte in regelmäßigen Zeitabschnitten den Schwefelgehalt der entstandenen Additionsprodukte. Er beobachtete, daß die Aufnahme des Schwefelchlorürs zuerst rasch anstieg, sich dann immer mehr verlangsamte und später konstant blieb. Aus aufgestellten Kurven kam er zu der Erkenntnis, daß die Schwefelchlorüraufnahme durch den Kautschuk genau dem Adsorptionsgesetze folgte.

In einer theoretischen Abhandlung machte sodann Wo. Ostwald[3]) darauf aufmerksam, daß alle bisher veröffentlichten Versuche nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ mit der Adsorptionstheorie im Einklang ständen. Trotz der gegensätzlichen theoretischen Schlüsse und der verschiedenen Arbeitsweisen vervollständigen sich die Ergebnisse von Byeow und Hinrichsen und Kindscher gegenseitig. Es genügt dazu, die Schwefelchlorürkonzentrationen als Abszissen und die Werte der an Kautschuk gebundenen Schwefelchlorürmengen als Ordinaten aufzutragen. Die von Hinrichsen und Kindscher angewandten Schwefelchlorürkonzentrationen bewegen sich in dem Intervall 1,237 bis 2,362 %, während Byeow Konzentrationen zwischen 0,0125 bis 0,1 % verwendete. Von Hinrichsen und Kindscher wurde der Konzentrationsgehalt unterteilt in dem sich die Adsorptionskurve bereits asymptotisch einer Geraden und Parallelen zur Abszisse nähert.

Andererseits fallen die Versuche Byeowe in das Bereich der großen Verdünnungen, bei denen die charakteristischen quantitativen Gesetzmäßigkeiten der Adsorption am deutlichsten zutage treten. Die Widersprüche der beiden Arbeiten sind also nur scheinbare und ihre Ergebnisse sprechen durchaus im Sinne der Adsorptionstheorie.

Da Hinrichsen und Kindscher nur das Endprodukt der Einwirkung von Schwefelchlorürkonzentrationen von 1 bis 2,5 % auf Kautschuk untersuchten, so sind ihre Versuche unvollständig und erlaubten Ostwald, die analytischen Ergebnisse in den asymptotischen Teil der Adsorptionskurve zu verlegen. Demnach bleibt die Frage offen, ob auch die Einwirkung geringerer Schwefelchlorürkonzentrationen auf Kautschuk Resultate liefert, die mit der Adsorptionskurve in Einklang stehen. Die Versuche Byeowe, die Wo. Ostwald als Basis für seine Schlüsse dienten, können ebensogut rein chemisch erklärt werden. Die Oberflächen der Kautschukblättchen, die Byeow in Lösungen von Schwefelchlorür in Benzin eintauchte, werden viel rascher angegriffen als das Innere der Blättchen. Die Oberfläche bedeckt sich mit einer schützenden Haut, die aus den gebildeten Reaktionsprodukt besteht und infolgedessen wird die Schnelligkeit, mit der das Schwefelchlorür die Kautschukblättchen durchdringt, immer geringer werden und schließlich gleich Null sein. Auch so würde man zu Ergebnissen gelangen, die mit denen von Byeow übereinstimmen.

Zum Studium der Kaltvulkanisation wurden bei den folgenden Versuchen Viskositätsmessungen verwendet, die an Kautschukbildungen bei Gegenwart von Schwefelchlorür vorgenommen wurden.

Nach W. B. Hardy[4]) hängt die Viskosität kolloidaler Lösungen von folgenden Faktoren ab:

1. Von der inneren Reibung jeder Phase.
2. Von der Reibung der Oberflächen der Phasen.
3. Von der Oberflächenspannung der Phasen.
4. Von der elektrischen Potentialdifferenz der Oberflächen der Phasen.

Während 1. von der chemischen Natur der Phasen abhängt, ist 2. eine Folge der spezifischen Größe der Oberflächen der Phasen, die einen Kapazitätsfaktor der Oberflächenenergie darstellt. Die Oberflächenspannung ist der Intensitätsfaktor der Oberflächenenergie und die elektrische Potentialdifferenz der Phasen endlich ist nach Perrin umgekehrt proportional der Oberflächenspannung, oder was dasselbe ist, der Intensität der Oberflächenenergie. Die Viskosität kolloidaler Lösungen hängt also von Umwandlungen der Oberflächenenergie ab.

Die Oberflächenenergie verwandelt sich bei kolloidalen Lösungen durch die Oberflächenkrümmung der Phasen teilweise in Volumenergie, der Kapillardruck der durch Zusammendrücken der Phasen ihre Dichte ändert.

Da nun die spezifischen Oberflächen der Phasen nicht gleich sind, sind auch ihre Dichten verschieden. Dieser Dichteunterschied hat eine Ablagerung der Mizellen am Boden des Gefäßes oder an der Oberfläche der Flüssigkeit zur Folge. Dies ist das Phänomen der „Koeleszenz", die durch Zentrifugieren der kolloidalen Lösung erleichtert werden kann. Eine Verhinderung dieses Vorganges kann durch den Deformationswiderstand der Mizellen, die Elastizität, eintreten, besonders durch eine Vergrößerung der elektrischen Potentialdifferenz auf den Oberflächen der Phasen. Die Existenz dieser elektrischen Potentialdifferenz wurde von Perrin[5]) festgestellt, der seine Beobachtungen zu folgenden allge-

[1]) Harries, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 37, S. 2708 (1904); 38, S. 1195 (1905).

[2]) Byeow, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 6, S. 261 (1910).

[3]) Wo. Ostwald, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 7, S. 46 (1910) und 6, S. 126 (1910).

[4]) W. B. Hardy, Journ. of Physiol. 33, S. 253 (1905) und Proc. Roy. Soc. 79, S. 413 (1907).

[5]) Perrin, J. Chim. Phys. 3, S. 50.

Digitized by Google

meinen Regel zusammenfaßte: „Zwei chemisch verschiedene Phasen erzeugen auf ihren Berührungsflächen eine elektrische Potentialdifferenz“. Pauli und Unterschungen ergeben, daß beim Zusatz von Elektrolyten, die le Bezug auf die Micellen entgegengesetztes Vorzeichen besitzen, es kolloidalen Lösungen durch eine Verringerung der Potentialdifferenz des Systems Koagulation der kolloidalen Lösung eintritt. Andererseits verzögert die Zugabe von Ionen gleichen Vorzeichens die Koagulation durch eine Vergrößerung der Potentialdifferenz. Auch Hardy beobachtete daß Koagulation eintritt, wenn die Micellen den elektrischen Potential der Flüssigkeit oder was dasselbe ist, wenn die Potentialdifferenz gleich Null wird.

Duclaux[1]) konnte nachweisen daß durch Hinzufügen einer kleinen Menge einer Elektrolyten zu einer kolloidalen Lösung, die aber zu gering war, um Koagulation hervorzurufen, die Leitfähigkeit nicht derart vergrößert wurde, als wenn die ganze Menge des Elektrolyten in die intermizellare Flüssigkeit übergegangen wäre. Bestimmte Ionen waren von den Micellen absorbiert worden. Nach Duclaux ist die chemische Zusammensetzung der Micellen von derjenigen der intermizellaren Flüssigkeit abhängig, so daß man zu letzterer nichts hinzufügen kann, ohne daß die Micellen ihr Teil davon aufnehmen.

Diese Adhäsion der Ionen oder anderer Substanzen an den Micellen der kolloidalen Lösung, der sie zugefügt wurden, wird Adsorption genannt. Die Substanzen in den Lösungen, die von den Micellen absorbiert werden, sind diejenigen, welche die Oberflächenspannung den Systems Micelle intermicellarer Flüssigkeit verringern (Freundlich[2]). Die Ionen und Substanzen, die absorbiert worden sind, vergrößern die Beständigkeit der kolloidalen Lösung, während diejenigen, die nicht absorbiert worden sind, durch eine Vergrößerung der Oberflächenspannung die Koagulation der kolloidalen Lösung herbeiführen (Dumanski[1]). Indem sich Duclaux auf die Adsorptionsphänomene stützte, kam er zu der Annahme, daß die Micellen einer kolloidalen Lösung gebildet werden: 1. Von einem unlöslichen Teile von konstanter chemischer Zusammensetzung und 2. von einem löslichen Teil von wechselnder chemischer Zusammensetzung, die von der Zusammensetzung der intermizellaren Flüssigkeit und dem früheren Zustande der kolloidalen Lösung abhängig ist. Dieser lösliche Teil liegt gleich einer Hülle auf den Oberflächen des unlöslichen Teils.

Daraus folgt, daß durch das Hinzufügen von Substanzen zu einer kolloidalen Lösung sich die Micellen mit einer Umhüllung umgeben, die durch den absorbierten Teil dieser Substanz gebildet wird, und so ihr Volumen vergrößern. Kurz, die Veränderung der Intensität der Oberflächenenergie kann sowohl Koagulation als Adsorption zur Folge haben. Im ersteren Falle handelt es sich um eine Verminderung der Kapazität der Oberflächenenergie oder was dasselbe ist, um eine Verminderung der spezifischen Oberflächen der Phasen. Daraus folgt eine Verminderung der Oberflächenreibung der Phasen und eine Verminderung der Viskosität der kolloidalen Lösung. Im Falle der Adsorption findet bei konstant bleibender Zahl eine Vergrößerung des Volumens der Micellen statt. Man steht also einer Vergrößerung der spezifischen Oberflächen der Phasen gegenüber. Daraus ergibt sich, daß die Reibung der Oberflächen der Phasen vermehrt wird, und dies verursacht ein Ansteigen der Viskosität der kolloidalen Lösung. Koagulation vermindert also die Viskosität einer kolloidalen Lösung, während Adsorption dieselbe vermehrt.

Ebenso konnte Dumanski[1]) beim Studium der Wirkung von Harnstoff auf eine Pseudolösung von Eisenhydroxyd beobachten, daß durch Adsorption von Elektrolyten oder Nichtelektrolyten das Volumen der Micellen einer kolloidalen Lösung vergrößert wird und die Pseudolösung geliert. Der Adsorptionsvorgang kann die Viskosität einer kolloidalen Lösung nur dann verringern, wenn durch das Hineinziehen der Substanz die Viskosität des reinen Lösungsmittels verringert wird. So konnte Paul[1]) eine Verminderung der Viskosität einer kolloidalen wässerigen Albumelösung bei der Adsorption von Alkalisalzen beobachten, weil Alkalisalze auch die Viskosität des Wassers verringern.

Experimenteller Teil.

Für die Versuche diente ein Parakautschuk guter Qualität der folgendermaßen gereinigt wurde. Die Lösung von Kautschuk in Xylol wurde zur Entfernung der eingemischten Unreinheit durch Glaswolle filtriert, und aus dem Filtrat der Kautschuk mit Alkohol ausgeschieden. Der Alkohol wurde vom Kautschuk durch Vakuumtrocknung entfernt. Dieses Reinigungsverfahren wurde zweimal angewendet. Zu einer Lösung von 50 g so gereinigtem Kautschuk in 1000 ccm Xylol wurden sodann 60 g Schwefelchlorür zugegeben, entsprechend 120% S_2Cl_2 bezogen auf Kautschuk. Die entstandene Gallerte wurde nach dem Angaben von Weber nunmehr mit Benzol und spätinhin mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet extrahiert. Sodann wurde der Schwefelkohlenstoff mit Alkohol verdrängt und darauf das Produkt im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der so erhaltene Körper stellte ein blaßgelbes Pulver dar. Die Analyse dieser Substanz wurde folgendermaßen durchgeführt: Abgewogene Mengen wurden im Porzellantiegel mit dem zehnfachen Gewicht einer Mischung gleicher Teile Na_2CO_3 und KNO_3 geschmolzen. Der Schmelzfluß wurde mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen, und die aus dem Porzellantiegel stammende Kieselsäure abfiltriert. In der klaren Flüssigkeit wurde das Chlor als AgCl abgeschieden und bestimmt. Das Filtrat wurde nunmehr zur Entfernung des überschüssigen $AgNO_3$ mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Nachdem das entstandene AgCl abfiltriert worden war, wurde das Sulfat in der klaren Lösung als Bariumsulfat bestimmt. Die Analysenergebnisse waren:

	Erhaltene Resultate		Analysenergebnisse Nach	
	Chlor %	Schwefel %	Chlor %	Schwefel %
I.	23,28	34,68	25,97	23,80
II.	26,30	28,00	26,11	23,81
III.	28,00	21,35		

Diese Versuche wurden darauf unter den gleichen Bedingungen nochmals vorgenommen. Die Gallerte wurde aber nur mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und dieser dann im Vakuum bei 18° C entfernt. Das so erhaltene Produkt gab folgende Analysenwerte:

Chlor: 18,47%, 18,06%, 17,38%, 17,2%
Schwefel: 16,3%, 17,84%, 21,91%, 15,4%

Es stellte ein hellgelbes Pulver dar, das auch bei 76—78° C unter Abspaltung von Salzsäure zersetzte. Ebenso konnte auch der Behandlung dieses Körpers mit kochendem Alkohol in letzterem Salzsäure nachgewiesen werden. Diese Tatsache erklärt die wechselnden Chlor- und Schwefelwerte, die früher bei der Analyse der Substanz erhalten wurden.

Nun wurden 5 g Kautschuk in 1000 ccm Xylol gelöst und der Einwirkung von 5 g Schwefelchlorür in 200 ccm Xylol ausgesetzt. Auch hier betrug die Menge des Schwefelchlorürs 120% der angewandten

[1]) Duclaux, Dissertation, Paris 1901.
[2]) Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, S. 385 (1907).
[3]) Dumanski, Zeitschr. f. phys. Chem. 46, S. 155 (1907).

[1]) Dumanski, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1906 u. 1907.
[1]) Paul, „Kolloidchemie. Studien am Eiweiß“. Dresden 1906. A. Steinkopff.

Google

Kautschuks, jedoch waren die Konzentrationen zehnfach geringer gewählt. Schon nach einem Tage fand eine Abscheidung eines feinen Pulvers statt. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt und mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die Analyse ergab:

Chlor: 17,31%, 17,68%, 17,12%
Schwefel: 16,2%, 15,67%, 15,56%.

Die Mittelwerte sind Chlor 17,37% und Schwefel 15,81%. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen von Hinrichsen und Meissenburg und Hinrichsen und Kindsvater überein und entsprechen der Formel $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$.

Studium der Kaltvulkanisation durch Viskositätsmessungen

Für diese Versuche wurde Parakautschuk guter Qualität verwendet, der folgendermaßen gereinigt wurde. Der Kautschuk wurde in Xylol gelöst und die Lösung durch Glaswolle filtriert. Dem Filtrat wurden Azeton in kleinen Mengen zugefügt. Der ausgefällte Kautschuk wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausschluß des Lichts im Vakuum getrocknet. Dieses Reinigungsverfahren wurde dreimal wiederholt. Abgewogene Mengen des gereinigten und trockenen Produktes wurden in bekannten Volumen Xylol gelöst. Der Kautschukgehalt der Lösung wurde außerdem noch in einer abgemessenen Menge durch Ausfällen mit Azeton und Trocknen des Niederschlages im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ermittelt. Das für die Versuche verwendete Schwefelchlorür war 1 Schwefelchlorür, nämlich ein Merck und 2 solches, wie es von der Industrie für die Kaltvulkanisation verwendet wird. Letzteres enthielt 5—10% freien Schwefel und andere Chlorierungsprodukte des Schwefels. Das Xylol war absolut trocken und besaß einen Siedepunkt von 136—140° C. Die Versuche wurden in ca. 50 g fassenden Flaschen von hellem Glas mit eingeschliffenem Stöpsel angesetzt und zwar derart, daß 10 g der Kautschuklösung von bekanntem Gehalt mit Xylol und der Schwefelchlorürlösung in wechselnden Mengen versetzt wurden, so daß jede Flasche 30 g an Flüssigkeit enthielt. Nach starkem Schütteln wurden diese Flaschen an einem vollkommen trockenen Orte unter Ausschluß des Lichts bei 6—18° C aufbewahrt. Diese Bedingungen wurden gewählt, um sich möglichst denen der technischen Kaltvulkanisation anzupassen. Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Viskosimeter nach Ostwald[1]) vorgenommen.

Zunächst wurden die Viskositäten von Xylol-Kautschuklösungen wachsender Konzentrationen (0,01—0,5%) ermittelt.

Tabelle 1

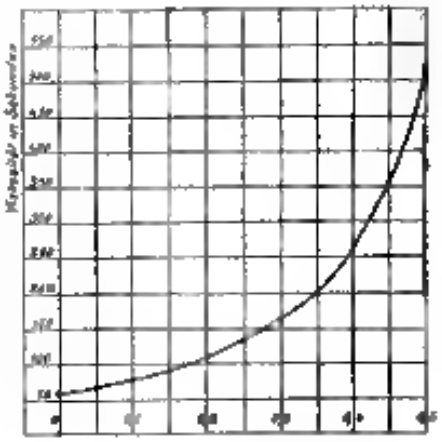
Konzentration in % bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung	Viskosität in Sekunden bei 18° C
0,00	59
0,01	63
0,05	70
0,10	80
0,15	98
0,20	110
0,25	130
0,30	160
0,35	200
0,40	270
0,45	360
0,50	520

Wie aus nachfolgender Kurve hervorgeht, sind die Viskositäten den Konzentrationen nicht proportional.

Die Viskositätsmessungen an Lösungen von Schwefelchlorür-Xylol wachsender Konzentration ergaben, daß die Viskosität dieser Lösungen bis zu 3% als konstant und gleich 59" betrachtet werden kann.

[1]) Ostwald-Luther: Physikochem. Messungen, Leipzig 1910.

KURVE A.



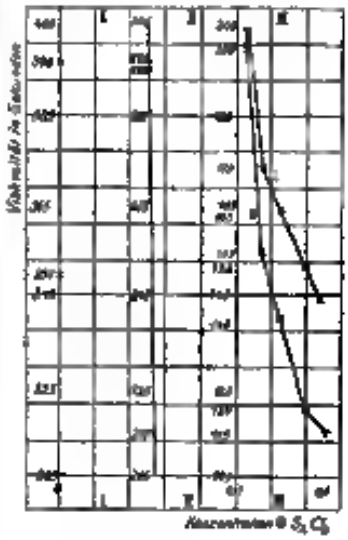
Konzentration des Kautschuks % in Verhältnis zum Gesamtgewicht der Lösung

Die Viskosität einer Kautschukxylollösung von 0,15% wurde zu 102" (102°) ermittelt. Nun wurden zu einer gleichen Lösung soviel Schwefelchlorür zugegeben, daß der Kautschukgehalt 0,15% der Schwefelchlorürgehalt 0,003% (entsprechend 2% S_2Cl_2 bezogen an Kautschuk) war. Nach achttägiger Einwirkungsdauer ergab die Viskositätsmessung 75" (75,5°) bei 18° C. Bei der gleichen Dauer der Einwirkung von 0,01% Schwefelchlorür (= 6,67% Cl_2S_2 bezogen auf Kautschuk) wurde eine Viskosität dieser Mischung von 67" (67°) bei 18° C gefunden.

Die Untersuchung der Wirkung von Schwefelchlorür auf eine Kautschuklösung von 0,455% ergab:

Tabelle 2

Kautschuk	S_2Cl_2 Zusatz	Konzentration von S_2Cl_2 der Pseudolösung	Viskosität in Sekunden bei 18° C der Pseudolösung nach einer Reaktionsdauer von 3 Tagen	7 Tagen
0,00%		0,000	390	etw.
0,22%		0,001	350	350
0,57%		0,003	298	293
2,2 %		0,010	212	200
6,7 %		0,030	173	155
10,97%		0,050	163	140
15,56%		0,080	152	120
21,95%		0,100	144	115



KURVE B
I. Nach 3 Tagen
II. „ 7 „

Digitized by Google

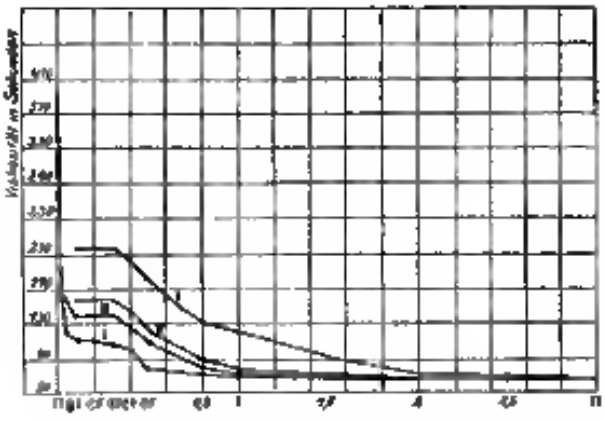
Bei den folgenden Versuchen mit höheren Schwefelchlorürkonzentrationen und beim Studium der Reaktionsverlaufs in bestimmten Zeitintervallen ergaben sich die Werte

Tabelle 3

Verhältnis S_2Cl_2 / Kautschuk	Konzentration der Pseudolösung	Viskosität der Pseudolösung bei 18° C. nach einer Reaktionsdauer von 1 Tag I	1 Tag II	2 Tagen I	2 Tagen II	3 Tagen I	3 Tagen II	7 Tagen I	7 Tagen II	10 Tagen I	10 Tagen II
21,05%	0,1	216-215		182-181		161-144		116-110		116-110	
63,95%	0,6	216-216		163-162,4		161-116		117-116,6		116-110	
65,85%	0,3	216,5-216		166-162		143-142		113-116		111-111	
67,90%	0,1	203-203		161-118		106,5-106		108-107,6		104-101	
109%	0,1	184-184,2		120-120		109-106,6		85-86,6		82-82,4	
175%	0,8	137-136,6		82-86		82-82		73-73		71-70,8	
219%	1,0	120-120		86,5-77		73,5-73		67-67		67-67	
329%	1,6	85-86		72,2-76		69-66		67-67		67-67	
439%	2,0	75-70		67-67		67-67		67-67		67-67	
676%	3,0	73-73,4		67-67		67-67		67-67		67-67	
869%	3,0	67-67		67-67		67-67		67-67		67-67	

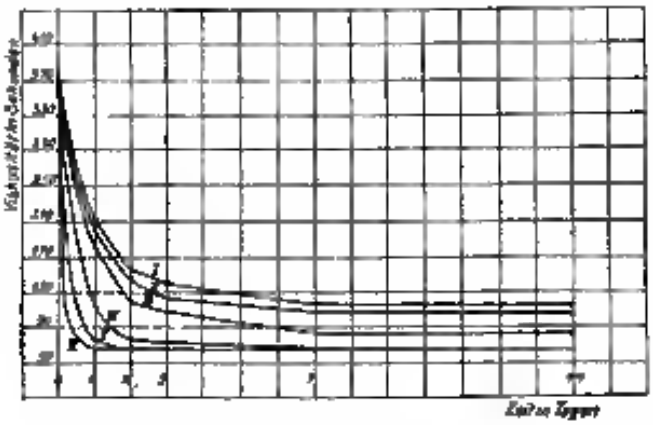
KURVE C.

I. Nach 1 Tag. II. Nach 2 Tagen. III. Nach 3 Tagen. IV. Nach 6 Tagen



KURVE C'

I. Mit einer Konzentr. 0,1% S_2Cl_2 IV. Mit einer Konzentr. 1% S_2Cl_2
II. " " " 0,4 " " V. " " " 2 " "
III. " " " 0,5 " " IV. " " " 3 " "



Entsprechende Resultate wurden bei der Behandlung von 0,455 prozentigen Kautschuklösungen mit technischem Schwefelchlorür erhalten. (Tab. 4)

Tabelle 4.

Verhältnis S_2Cl_2 / Kautschuk	Konzentr. % von S_2Cl_2 der Pseudolösung	Viskosität in Sekunden bei 18° der Pseudolösung nach einer Reaktionsdauer von 1 Tag	2 Tagen	3 Tagen	4 Tagen
0	0,00	398	398	398	398
10,53%	0,2	191-191	120,5-120	111-111	103-103
21,05%	0,1	190-190,4	124-120	110-109,6	103-102
63,95%	0,2	193-192,6	125-124,8	117-116,6	107-107
65,85%	0,3	190,6-191	121-120	110-110	106-103,6
109%	0,5	160-160	101-100,8	91-91	82-82
219%	1,0	134,6-135	80-80	76-76	67-67

Wie aus diesen Tabellen und Kurven ersichtlich ist, wird die Viskosität der Kautschuklösungen durch das Hinzufügen wechselnder Mengen Schwefelchlorür vermindert. Diese Verminderung erfolgt bei geringen Schwefelchlorürmengen sehr schnell und wird mit zunehmender Schwefelchlorürmenge immer langsamer. Sie zeigt deutlich, daß die Reaktion nicht dem Adsorptionsgesetzen folgt. Ferner konnte beobachtet werden, daß die Ausscheidung des Reaktionsprodukts von Kautschuk und Schwefelchlorür beginnt, wenn die Viskosität auf ca. 115" herabgesunken ist. Man kann den gebildeten Niederschlag sicheren bei Schwefelchlorürkonzentrationen von

3% nach 1 Tag der Einwirkung
1% " 2 Tagen " "
0,5% " 3 " " "
0,3% " 7 " " "

Um sich nun von der ohnmischen Zusammensetzung des unter vorausbestimmten Bedingungen (bezüglich der Schwefelchlorürmenge) entstandenen Niederschlages zu überzeugen, wurde folgendes Verfahren angewendet. Die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag mehrmals durch Dekantieren mit trockenem Xylol und reinem, trockenem Schwefelkohlenstoff gewaschen. Darauf wurde das erhaltene Produkt im Erlenmeyer am Rückflußkühler mit Schwefelkohlenstoff mehr Stunden auf 30—40° C erwärmt, während dieser Zeit wurde der Schwefelkohlenstoff von Zeit zu Zeit erneuert. Darauf wurde der größte Teil dieses Extraktionsmittels abgegossen und die letzte Substanz bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet. In den so erhaltenen Produkten wurde der Gehalt an Schwefel und Chlor in der früher beschriebenen Weise ermittelt. Die Analysen ergaben

Tabelle 5

Reaktionsprodukt von 0,3% S_2Cl_2 auf 0,450% Kautschuk, bei Verhältnis zum Gesamtgewicht der Lösung und 61,85% S_2Cl_2 bei Verhältnis zum angewandten Kautschuk

	Nr.	Probe	SO_4Ba	S%	AgCl	Cl%
Nach 7 Tagen (Drei verschiedene Muster)	1	0,116	0,125	18,63	0,076	17,20
	2	0,166	0,152	19,08	0,079	18,00
	3	0,073	0,080	15,62	0,066	17,7
Nach 3 Tagen (Drei verschiedene Muster)	4	0,064	0,097	15,0	0,059	17,6
	5	0,075	0,110	21,0	0,0401	16,03
	6	0,093	0,1166	17,0	0,066	17,84

Tabelle 6.

Reaktionsprodukt von 0,5% S_2Cl_2 auf 0,455% Kautschuk, bei Verhältnis zum Gesamtgewicht der Lösung und 109% S_2Cl_2 bei Verhältnis zum angewandten Kautschuk

	Nr.	Probe	SO_4Ba	S%	AgCl	Cl%
Nach 3 Tagen	7	0,106	0,120	15,20	0,0756	17,0
Nach 7 Tagen	8	0,112	0,166	16,0	0,080	17,7

Digitized by Google

Tabelle 7.

Reaktionsprodukt von 1% und 0,440% Kautschuk im Verhältnis zum Gewicht der Lösung und 31,9% S_2Cl_2 im Verhältnis zum angewandten Kautschuk.

	Nr.	Probe	S_{ges} Ba	S %	Ag Cl	Cl %
Nach 2 Tagen (Verschied. Muster)	9	0,107	0,120	10,4	0,0771	17,8
	10	0,094	0,111	10,3	0,0858	22,56
Nach 7 Tagen (Verschied. Muster)	11	0,102	0,117	15,9	0,0207	17,13
	12	0,109	0,130	16,7	[illegible]	17,4

Tabelle 8.

Reaktionsprodukt von 3% S_2Cl_2 auf 0,455% Kautschuk, im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Lösung und 658% S_2Cl_2 im Verhältnis zum angewandten Kautschuk.

	Nr.	Probe	S_{ges} Ba	S %	Ag Cl	Cl %
Nach 1 Tag (Verschied. Muster)	1a	0,094	0,117	16,68	0,0658	17,3
	1c	0,126	0,151	17,03	0,0571	16,87
	1e	0,110	0,131	15,02	0,0610	17,41
	1h	0,103	0,116	16,7	0,0740	17,7

Bei der Betrachtung dieser Analysenergebnisse zeigt es sich, daß der Schwefel- und Chlorgehalt dieser Körper nahezu konstant ist. Der Chlorgehalt von 17,4% und der Schwefelgehalt von 15,7% nähern sich gut mit den theoretischen Gehalten der von Hinrichsen und Kindscher beschriebenen Verbindung von der Formel $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ überein.

Das Ergebnis der vorgenommenen Versuche läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Das nach dem von Weber angegebenen Verfahren erhaltene Produkt stellt eine Mischung einer Kautschuk-Schwefelchlorürdoppelverbindung mit Zersetzungsprodukten derselben dar. Die Viskositätsmessungen an Kautschuklösungen bei Gegenwart von Schwefelchlorür ergaben, daß die Viskosität der Kautschuklösung durch die Zugabe wachsender Mengen Schwefelchlorür vermindert wird, während die Viskosität der reinen Lösungsmittel nicht beeinflußt. Daraus folgt, daß eine Adsorption des Schwefelchlorürs vom Kautschuk durch Viskositätsmessungen in keiner Weise angezeigt wird. Andererseits konnte durch chemische Analyse nachgewiesen werden, daß die Zugabe von wachsenden Schwefelchlorürmengen zu ca. 0,5prozentigen Kautschuklösungen Reaktionsprodukte liefert, die nach ihrem Schwefel- und Chlorgehalt beweisen, daß auch das Schwefelchlorür nicht dem Absorptionsgesetz entsprechend an den Kautschuk anlagert.

Die Verminderung der Viskosität von Kautschuklösungen bei Gegenwart sehr geringer Schwefelchlorürkonzentration ist bei 0,15prozentigen Kautschuklösungen am deutlichsten. Wie aus Kurve A hervorgeht, ist eine Verminderung der Kautschukkonzentration innerhalb der Viskosität nahezu proportional und das schnelle Sinken der Viskosität durch sehr geringe Mengen Schwefelchlorür kann nicht einer Verminderung der Kautschukkonzentration und somit der Bildung einer Schwefelchlorürverbindung zugeschrieben werden. Daraus folgt, daß das schnelle Sinken der Viskosität einer Kautschuklösung bei Gegenwart von Spuren Schwefelchlorür eine andere Wirkung rein physikalischer Natur zugeschrieben werden darf. Wenn man durch die Viskositätsmessungen die Natur dieser physikalischen Wirkung nicht erklärt werden kann, so ist doch gezeigt worden, daß es sich dabei nicht um Adsorption des Schwefelchlorürs durch Kautschuk handelt.

Beim Zufügen wachsender Schwefelchlorürmengen tritt weitere Verringerung der Viskositätsgrenzen ein, aber die Geschwindigkeit derselben wird immer kleiner.

Bei der Zugabe von 0,03% Schwefelchlorür tritt die Abscheidung eines beständigen, hellgelben Niederschlags ein. Die Bildung dieses Schwefelchlorür-Additionsproduktes vermindert die Konzentration des Kautschuks in der Lösung und damit ihre Viskosität. Zu bemerken ist, daß diese Schwefelchlorürkonzentration von ca. 0,3% der theoretisch notwendige Menge für die Umwandlung aller Kautschuks der Lösung (0,455%) in die Verbindung $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ ist. Dieser Körper hat außerdem einen theoretischen Schwefelgehalt, der nahezu mit den Werten übereinstimmt, die durch Analyse der Einwirkungsprodukte wachsender Schwefelchlorürkonzentrationen auf Kautschuk gefunden wurden. Da das technische Vulkanisationsprodukt weniger Chlor und Schwefel besitzt als der Formel $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ entspricht, muß man es als eine Mischung dieser Verbindung mit nicht angegriffenem Kautschuk ansehen.

Aus den Untersuchungen ergibt sich also, daß bei der Kaltvulkanisation schon die ersten Spuren Schwefelchlorür eine physikalische Wirkung auf den Kautschuk ausüben, die aber keine Adsorption des Schwefelchlorürs ist. Bei zunehmender Konzentration ist das Eintreten einer chemischen Reaktion wahrscheinlich, die zur Bildung einer Verbindung $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ führt. Diese Verbindung ist mit nicht angegriffenem Kautschuk vermischt und bildet damit eine feste Lösung.

Referate.

Wolfgang P. Cohnen: Versuche über die Hydrolyse von Sägespänen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33, 913—15 [1914].)

Die Bestrebungen, die hochmolekulare Zellulose durch Hydrolyse abzubauen, sind fast ein Jahrhundert alt. Auf die Gewinnung von Zucker oder darauf zu gewinnendem Alkohol war das Hauptaugenmerk dabei gerichtet. Man hydrolysierte die verschiedensten Zellulosematerialien, vor allem Holzzellulose, entweder direkt als Holz oder als Sulfitzellulose und verwendete hauptsächlich Schwefelsäure, auch Salzsäure in verschiedenen, auch immer kleinen Konzentrationen. Man erhitzte zuerst den Kessel, in dem die Reaktion sich vollzog, von außen, dann nur immer durch Einleiten von Dampf. Immerhin führten die Versuche, welche die Gewinnung von Zucker aus Sägespänen bezweckt sollten, bis jetzt noch zu keinem wirtschaftlich brauchbaren Verfahren. On nach früher gewonnenen Erfahrungen Salzsäure möglichst abbaut als Schwefelsäure, so wurde versucht, unter möglichst günstigen Bedingungen die Holzzellulose in Zucker umzuwandeln unter Anwendung von Salzsäure. In Vorversuchen wurde zunächst Sägemehl von mittlerer Feinheit, sowie Sulfitzellulose mit Salzsäure verschiedener Konzentration, wechselnd zwischen 0,5 und 3% HCl auf das getrocknete Ausgangsmaterial bezogen, in einem Oelbad auf 120—150° C. erhitzt. Ein gewisses Quantum Feuchtigkeit bewirkt dabei einseitige Reaktion der Säure. Die Ausbeuten schwankten in verschiedenen Prozessen zwischen 25 und 29% reduzierendem Zucker auf trockenes Sägemehl bezogen und es hat den Anschein, als ist ein höherer Betrag als 29% in einem einzigen Verfahren nicht zu erzielen ist, infolge Einstellung eines der Reaktionstemperatur entsprechenden Gleichgewichts. Unterbricht man nämlich den Prozeß, wäscht den gebildeten Zucker aus und beginnt nun neuem zu hydrolysieren, so erhält man eine weitere Zuckerausbeute natürlich geringer als die erste und zwar jetzt noch ca. 15% in der ersten Menge hinzu. Durch öfteres Wiederholen kann man die Ausbeuten reduzierendem Zuckers bis auf 60% auf trockene Ausgangsarbeitsmaterial berechnet, steigern. Merkwürdigerweise zeigt Schwefelsäure ein an Salzsäure abweichendes Verhalten. Sie führt nicht nur weniger Zucker im ersten Prozeß schon, sondern bewirkt auch bei wiederholter Hydrolyse nur eine Umwandlung in 1 bis 2% Zucker. Behandelt man Indesem Zellulose, die bereits mit Schwefelsäure hydrolysiert wurde, noch einmal mit Salzsäure, so erhält man die gewohnten guten Ausbeuten. Zu einer weiteren Versuchsreihe wurde ein zu großer Digestionsapparat verwendet, daß 2 kg trockenes Sägemehl untergebracht werden konnte. Er bestand im wesentlichen aus einem Stahlrohr, das beiderseitig geschlossen und mit einer Oeffnung zum Ein- und Ablassen des Reaktionsgemisches versehen war. Das Innere war mit Bakelit und Asbest aus-

Digitized by Google

gekleidet. Das Ganze rotierte in einem geheizten Oelbad. Nach einstündigem Erhitzen ergab sich ein Zuckergehalt von 28% aus dem Reduktionsvermögen berechnet. Die gleiche Ausbeute wurde indessen auch erhalten, wenn man statt im Oelbad durch Einleiten von Dampf erhitzte, wobei sich dabei eine Menge flüssigen Wassers condensierte. Im übrigen ist ja die Reduzierfähigkeit der Lösung dem maximalen Maß für den Zuckergehalt, da doch ein Teil dieses durch Reduktion entstandenen Zuckers zerstört ist, andererseits aber auch die totale Umwandlung der Zellulose nicht durch die Reduktionsmethode der Lösung gemessen werden kann. Um andere Resultate neben der Zuckerbildung möglichst zu verhüten, wurde in einem neuen Versuchsteile zuerst der Apparat angestellt und dann erst die Säure angeliefert. Bei diesen Versuchen wurden jeweils 400 bis 600 kg verarbeitet. Der Kessel war mit laugenfesten Steinen ausgekleidet, die mit Bakelit und Harzmassekitt verkittet wurden. Nach dem Auswärmen wurde schließlich eine Lösung von Bakelit eingeführt, und durch Einlaufen von Druckluft die Steine durch und durch imprägniert. Dann wurde langsam ausgetrocknet und ausgewärmt und auf diese Art eine Bekleidung erhalten, welche sich nicht nur gegen Salzsäure, sondern auch Schwefelsäure und Sodaflüssigkeiten gegenüber selbst bei 140 lb. Druck und Dampftemperatur resistent erwies. Zur Reaktion gelangte in diesen Versuchen meistens ein grober Sägespänen, mit einem Wassergehalt von 40—60%, ab und zu auch ein anderer feinerer Rauchfaserherkunft. Dieser wurde, nachdem sein Wassergehalt festgestellt war, durch ein Mannloch in den Kessel eingefüllt, dieser in Rotation versetzt und Dampf eingeblasen. Ist im Kessel der Druck der einströmenden Dämpfen erreicht, so wird abgeblasen. Aus dem Abdampf sind verschiedene flüchtige Produkte zu gewinnen, wie Terpentin und Essigsäure. Außerdem kann gewöhnlich Furfurol nachgewiesen werden. Der Wassergehalt des im Kessel gebildeten Produktes ist unabhängig von dem des Ausgangsmaterials, nahezu immer das gleiche. Nach erneutem Einlassen von Dampf wird Säure zugesetzt und nach bestimmter Reaktionsdauer so schnell als möglich entfernt. Das Endprodukt hat gewöhnlich eine braungelbliche Farbe und riecht nach Furfurol. Das Verarbeiten nahm bei den ersten Prozessen 1½ Stunden, das eigentliche Erhitzen ca. 1 Stunde in Anspruch. Um diese Zeiten abzukürzen, wurden schließlich weitere Dampfeinführungen angebracht, wer sich günstig bei der Steigerung der Ausbeuten bemerkbar machte. In vielen Versuchen mit guten Ausbeuten währte das Anheizen nur 15 Minuten, die eigentliche Hydrolyse nur 4—5 Minuten und man ist deshalb wohl zu dem Schlusse berechtigt, daß die eigentliche Reaktion der Hydrolyse concentriert verläuft und die große Reaktionsdauer bloß zum Mischen der heterogenen Komponenten nötig ist. — In dem Endprodukt der Reaktion wurde Zucker, Wasserlöslichkeit, Unlöslichkeit und Stoffgrad bestimmt. Das Wasser folgte aus der Differenz. Das Extrakt aus 100 g der feuchten Kesselprodukten mit 1500—2000 ccm Wasser wurde nach der Neutralisation mit eingestellter Soda zur Trockene verdampft und erhielt noch dem Abzug des Chloride des Wasserlöslichen. Der Zucker wurde mit Fehlingscher Lösung bestimmt und dann 100 ccm der bekannten, neutralisierten Extrakte verwendet. Diese Bestimmungsart ist zwecklos unsicher und defert nur ungenähert, aber genau zu reproduzierende Zahlen. Die Differenz des Zuckers gegen der Wasserlösliche ergibt die Nichtzuckerstoffe. — Im Falle man den Zucker als Glukose gewinnen oder für ungärgen will, so kann dies durch die leichte Extraktionsmöglichkeit dieses sehr bequem geschehen. Wie sich zeigte liefern die gröberen Sägespäne hier bessere Ausbeuten als die feinen, wie auch eine Umwandlung der Zellulose die zu 18% Zucker besseren Resultate ergibt als eine vollständigere. Bei der Vergärung wurde festgestellt, ohne daß besonders gerichtete Hefe verwendet wurde, daß 71—80% des durch Reduktion gefundenen Zuckers in Alkohol überführbar sind und diese Ausbeute kann wohl auch durch besonderen Auswahl der Hefe gesteigert werden. Kurz zusammengefaßt zeigt die Arbeit folgende Ergebnisse: Eisenglycolat ruchen Auswärmen der Sägespäne zur der Zugabe der Säure sodann verteilhaft. Das verwendete Material ist besser grob als fein. Die Dauer der Hydrolyse ist andere Prozessen gegenüber sehr gekürzt und die Ausbeute infolgedessen gesteigert. Salzsäure scheint zur Hydrolyse besser zu sein als andere Säuren und endlich ist eine Gewinnung von verwertbaren Nebenprodukten möglich.

Friedr. Martin.

J. F. Briggs: Die Wirkung von Oxalsäure auf Zellulose. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31, 520—22 [1912].)

In einem Warenhause war durch irgendeine Zufälligkeit auf ein Gewebe aus gebleichtem Leinen Oxalsäure gekommen. Ueber ein Jahr mag das Vorfall unbemerkt geblieben sein. Bei einem gelegentlichen Verkauf erst bemerkte man, daß die Ware zerfressen war. Innerhalb einer gewissen Zone war der Stoff durch und durch in verschiedenstarke Hydrozellulose verwandelt. Gewebestelle, reduzierten Fehlingsche Lösung, reagierten mit Methylorange auf Säure und gaben im wässrigen Auszug Oxalsäurereaktion. Ihre Oxalsäure vermag darnach durch den Mineralsäuren Zellulose tiefgehend zu verändern, wenn sie auch längere Zeit als jene dazu braucht. Einige Gewebepartien zeigten indessen ein abweichendes Verhalten. Sie sahen zwar unterlegt dem übrigen angegriffenen Gewebe gleich aus. Aber ein wässriger Auszug ergab keine Oxalsäurereaktion, während das Gewebe selbst auf Methylorange deutlich saure reagierte. Augenscheinlich hatte die Zellulose sich mit Oxalsäure in eine unlösliche Verbindung von ausgesprochenem Säurecharakter verwandelt, vermutlich einen sauren Ester der zweibasischen Oxalsäure gebildet. Dieser Ester scheint in der Tat zu existieren, denn, mit Natronlauge gekocht, entstand neben der Alkaliprodukten der Hydrozellulose Natriumoxalat, der mit $CaCl_2$ die bekannte Fällung von Kalziumoxalat gibt. Eine solche Esterbildung zwischen Oxalsäure und Zellulose war bis jetzt unbekannt. Alle Versuche, diesen Ester darzustellen, führten aber zu Ameisensäureestern, indem die Oxalsäure in Reaktion mit Zellulose in Ameisensäure übergeführt wurde. Zur Darstellung eines Oxalsäureesters waren durch die oben erwähnte Erfahrung bereits die Bedingungen angezeigt, die jetzt nun in gewisseren Grenzen noch variiert wurden. Es wurde also gebleichter Leinen in Oxalsäurelösung getaucht und nach dem Abpressen an der Luft getrocknet und dann verschiedentlich erhitzt. Zuerst wurde eine 4% ge Oxalsäure durch verwendet und die lufttrockene Probe 30 Stunden lang auf 41—45° C erhitzt, diese dann mit ungelöstem Natriumacetat behandelt und nach dem Waschen bei niedriger Temperatur verseift. Zum Vergleich wurde eine ähnliche Probe ebenso behandelt. Es zeigte sich, daß beim Erwärmen die Zellulose 1% Oxalsäure unter Bildung eines nicht auswaschbaren Esters aufgenommen hatte. — Bei einem nächsten Versuch wurde 10%ige Oxalsäurelösung verwendet und den damit imprägnierte Gewebe 36 Stunden lang auf 41°—50° C erhitzt. Darauf wurde direkt mit Wasser und schließlich zur Vermeidung der Hydrolyse des gebildeten Esters gegen Kali und Alkohol ausgewaschen und dann in wässriger Suspension mit Alkali und Phenolphthalein titriert. Dann wurde die Suspension gewaschen, mit Natronlauge erwärmt und die Oxalsäure in der Lösung durch Fällen mit $CaCl_2$ bestimmt. Das Betrag des von der Zellulose aufgenommenen Oxalsäure belief sich auf 1,5%. — Eine weitere Probe, ebenfalls in 10%ige Oxalsäure getaucht, aber 24 Stunden lang auf 95° erhitzt und dann Heimd analysiert ergab 3,7% von Zellulose gebundenen Oxalsäure. In einem letzten Versuch wurden schließlich Gewebestreifen durch eine Schmelze aus Oxalsäure und wenig Wasser gezogen und dann vier Tage lang auf 55° C erhitzt. Der größte Teil der anhaftenden Oxalsäure verflüchtigte sich dabei. Während die folgenden Waschen mit Natriumacetat und Wasser verfiel das Gewebe vollständig. Die Zellulose hatte 4% ihres Trockengewichtes an Oxalsäure gebunden. Diese Versuche zeigen also, daß Oxalsäure wohl Ester mit Zellulose zu bilden imstande ist, wenn auch in geringem Betrage, wobei allerdings die Bildung von Hydrozellulose der Veresterung parallel geht. Diese Oxalsäureester selbst sind beim Waschen mit Wasser hydrolysiert und spaltbar, während des Natriumsalz stabil ist. Bemerkenswert ist, daß diese Ester auch in Form der Natriumsalze eine große Affinität gegen basische Farbstoffe besitzen, anscheinend unter Bildung von Doppelsalzen. Die Frage zu entscheiden ob neben dem Ester der Oxalsäure auch derjenige der Ameisensäure entstehe, ist schwer, da ein Nachweis neben Oxalsäure und Hydrozellulose schwierig ist. Immerhin dürfte indirekt das Nichtentstehen von Formiaten wahrscheinlich gemacht werden. Ein Gewebe wurde mit einer Lösung von Oxalsäure und Glycerin getränkt und auf 90° C. 24 Stunden lang erhitzt. Der Produkt zeigte keine Affinität für basische Farbstoffe und keine Reduktionskraft in Fehlingscher Lösung, wenn Formiate daher entgen würden. Schließlich mag noch vermutet werden, daß die Veresterung der Zellulose durch Oxalsäure nicht durch die gewöhnlichen Hydroxylgruppen der Zellulose erfolgt, sondern erst infolge der Zersetzung entstehende Atomgruppen, wodurch sich die geringe Menge des entstehenden Esters neben gleichzeitiger Zersetzung der Zellulose erklärlich läßt.

Friedr. Martin.

S. H. Higgins: Die Schwächung der Leinenfasern durch Metalloxyde, beim Bleichen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 1296 bis 98 [1911].)

In einer noch nicht lange zurückliegenden Abhandlung (Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 185. 1911) sprach der Verfasser die Meinung aus, daß eine Schwächung der Leinenfasern dann entstehe, wenn diese mit Kupferoxyd verunreinigt, gebleicht wird. Dieser die Schädigung der Faser bedingende Kupferoxydgehalt stammt aber wohl aus dem Material der mechanischen Verarbeitung der Faser, sodaß der Bleicher selbst an dem entstehenden Fehler unschuldig ist. Higgins (Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 397. 1911) kam zu einem ähnlichen Resultat, nur glaubte er die Schädigung der Faser durch das Vorhandensein von metallischem Kupfer, nicht Kupferoxyd bedingt. Eigentümlicherweise ist es schwierig zu entscheiden, was die Ursache solcher lokalisierten Stellen in der Faser bedingt, denn die Schwächung der Faser zeigt sich eigentlich erst in den letzten Stadien der Verarbeitung und dann ist bereits während der Bleiche die Ursache der Schädigung herangezogen und ausgewiesen geworden. Immerhin läßt sich soviel feststellen, daß dunkelgewordener Faden eine auffällige Herabsetzung seiner Festigkeit erfährt während der Bleichoperation. Die schätzierende dunkle Masse gibt nun mit angesäuerter Ferrocyankaliumlösung die bekannte schmutzige Färbung von Ferrocyankupfer, wenn der Vorhandensein von Kupfer und zwar als Oxyd anzeigt. Zwar findet Higgins, daß erst nach Chlorzusatz der schwarzen Niederschlag jene Reaktion mit Ferrocyankalium an den Tag legt und glaubt deshalb an das Vorhandensein von metallischem Kupfer. Aber dagegenüber ist folgendes zu bemerken. Metallisches Kupfer in eine Bleichflüssigkeit geworfen, überzieht sich mit einer Schicht von Oxychlorid $2\,CuO\,CuCl_2 \cdot H_2O$ und entwickelt dabei geringe Mengen Sauerstoff und zwar immerfort, sodaß man unfehlbar zur Ueberzeugung kommt, daß nicht das metallische Kupfer, sondern das gebildete Oxychlorid die Ursache dieser Gasentwicklung ist. In der Tat scheint sich diese Annahme zu bestätigen, wenn man

Digitized by Google

die Wirkung gelöschten Kupferoxydhydrates und metallischen Kupfers miteinander verglichen. Das Oxydhydrat entwickelt in Bleichlauge fast 10fachen Sauerstoff, während das Metall das in fein verteiltem Zustand auf Kupferlösung aufgetragen Zink erhalten wird, scheinbar 11fach wirkt, d. h. nur in dem Maße wirkt, als es oberflächlich oxydiert wird. Dasselbe ist wohl auch noch bei den andern Metallen der Fall, ähnlich wie Kupfer gegen Bleichlauge verhalten bei Eisen, Nickel und Kobalt der Fall. Um nun die Wirkung der Gegenwart von Kupferoxyd und die ebenfalls oft als Rost vorkommenden Eisenoxyde kennen zu lernen, wurde von drei gleichen Proben eine in Kupfersulfatlösung, die andere in Ferrichloridlösung getaucht, nachdem sie in deutscher Sodalösung gekocht waren, die dritte zum Vergleich normal behandelt. Nach zweistündigem Bleichen der Proben war die letztere normal, die vorher in die Eisenlösung behandelte etwas schwächer und die mit Kupfer salz behandelt ganz zerschlissen. Diese Versuche erweisen deutlich den schädigenden Einfluß von Kupferoxyd und Eisenoxyd, wenn auch das letztere in seiner Wirkung dem Kupferoxyd gegenüber zurücksteht. Zwar fanden Duddin und Wallin (Journ. Soc. Chem. Ind. 1913 1314) daß Ferrihydroxyd keine Schwächung der Faser veranlasse. Nach obigen Versuchen ist aber eine solche immer zu erwarten, wenn das Eisenoxyd innig mit der Faser verbunden ist. Die angewandten Konzentrationen der Bleichlaugen waren so, daß das spez. Gew. zu 1.04 war. Bei höheren Konzentrationen bemerkt man beim Kochen der kupfer- oder eisenhaltigen Lösungen eine Temperatursteigerung in der Flüssigkeit. Eine solche Erwärmung vollzieht sich wohl auch in verdünnter Lösung und zwar lokal an den fraglichen Fasern dann, welche die genannten Metalloxyde enthalten und kann ein weiterer Grund für die beschriebene Schädigung der Faser sein. Eine andere Bestätigung für die Schädlichkeit der Kupfersalze, resp. des Kupferhydroxyds scheint folgende Beobachtung zu bringen. Wenn Pflanzenöl mit hohem Säuregehalt zu dispersen Maschinenteilen (wie von diesem Metall auflösen und dieses kupferhaltige Öl auf Kleider spritzt, so wird in jedem Flecken das Gewebe nachweisbar angegriffen. Macht man absichtlich das Experiment und wischt mit einem solch grünlichen Öl auf Leinen einen Flecken und zweigt man zum Vergleich mit dünnlichem Kupfersalz einen solchen auf einem andern Stück, so findet man jene vorher derartigen Stellen auch dann bleichbar ganz zerschlissen. Dadurch steht also wohl das zweifelnde Urteil des Kupferoxyds fest. Es erübrigt sich nun noch der von den Betrieben und Lösungen gelegentlich vorkommenden Zinks Erwähnung zu tun. Metallisches Zink wird dann auf Bleichlauge ein, Zinkoxyd setzt sich in Bleichlauge um zu Natriumzinkat und Natriumhydroxyd, wobei jedoch auf eingelegter Leinen keine Einwirkung zu beobachten ist. Im allgemeinen wird je nach Zink und ein großer Teil der Eisens durch die erste Wäsche entfernt, die vor dem Bleichen stattfindet, so daß eine Verunreinigung durch sie wenig in Frage kommt. Vielmehr ist es der Kupfer, auf welches das Augenmerk zu richten ist. Bezüglich mit dem aufmerksam, daß erst leicht durch sachgemäße Ordnung der Maschinen dies aus die Lösungen und so die Stoffe gelangen können und zwar dadurch, daß regenerierte und ausgewordenes Öl verwendet wird, das Kupfer aus Maschinenteilen löst oder Öl verwendet wird, das von vornherein schon etwas kupferhaltig ist. Gelegentlich treten auch tiefwarze Flecken von graphitischem Öl beim Brennen im Gewebe auf, ohne aber ihre Nitrbil in der Stärke desselben nach ihrem Vorkommen zu Materialien. Jedenfalls ist nach diesen Beobachtungen Vorsicht geboten beim Ölen der Spinn- und Webmaschinen, wenn diese typischen Schädigungen der Faser durch Kupferhydroxyd verhütet werden sollen. Friedr. Mattin.

Bücher-Besprechungen.

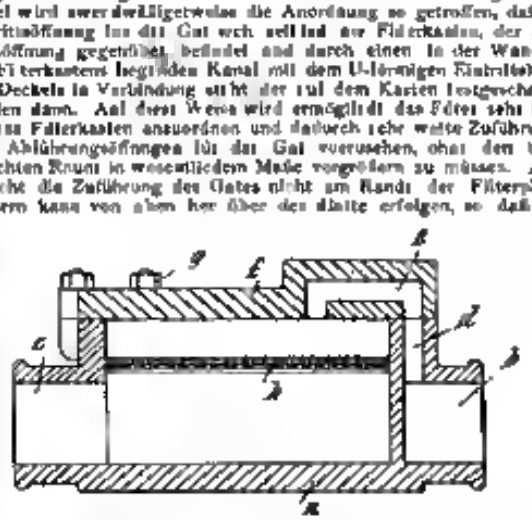
Die Synthese des Kautschuks von Dr. Rudolf Ditmar, Inhaber des Kautschuk-Laboratoriums und der Kautschuk-Chemieschule in Graz. — Mit einem Porträt von C. Harries. — Verlag von Theodor Steinkopff in Dresden und Leipzig. 1912. — Preis Mk. 3.—.

Es war ein sehr zeitgemäßer Gedanke, das bisher über die Synthese des Kautschuks in die Oeffentlichkeit gedrungene in einem Bande zusammenzufassen, wenn auch — wie Autor selbst anführt — die Technik wahrscheinlich schon wieder ein großes Stück weiter ist, als die Ende März 1912 bekannt gewordenen wichtigsten Patente und Patentanmeldungen gegen aber in ihrer Nebeneinanderstellung besonders den Chemikern wieder die Materie näher bringt, — einen guten Überblick. Allerdings wäre es zweckmäßig, die Patente etwas zu ordnen in solche, welche die Herstellung der Ausgangsprodukte für die Synthese und solche, welche die Polymerisation zu Kautschuk betreffen. Auf das Patentrecht wäre es empfehlen, das Patentanmeldungsjahr an die Spitze zu stellen, also die Anordnung zu wählen: Hauptdatum der Anmeldung, Erfinder, Nummer des Patentes oder der Anmeldung, Titel, Inhalt und dann Beschreibung. Die Übersichtlichkeit würde dadurch gewinnen. Das Patentes hat Autor drei allgemeine Kapitel zusammengestellt: I. Das Begriff Kautschuk, der wird an Hand der Arbeiten und Hypothesen von Harries, Pickles, Lindemann, Wendlandt u. a. die Konstitution des Kautschukmolekülés besprochen, wozu sich einige Mitteilungen über den pyrogenen Zerfall des Kautschuks sowie über Isomerisierung, Vulkanisation und Löslichkeit von Kautschuk anschließen. — Das Kapitel II behandelt die Synthese des Kautschuks, bezw. der Kautschuks (Erythrenkautschuk, Isoprenkautschuk, Dipentylenkautschuk, Dimethylbutadienkautschuk, Natriumkautschuk). Nach diesem allgemeinen Überblick über die Synthese vermittelt Referent einen Abschnitt über die verschiedenen Polymerisations-Methoden. — Der Abschnitt III behandelt die Darstellung der Ausgangsprodukte für die Kautschuk-Synthese, also des Isoprens, Erythrens, Dimethylbutadiens etc.; zur Verwertung der wissenschaftlichen Ergebnisse in der Praxis ist es die dringende Erzeugung der zu polymerisierenden Rohstoffe Hauptbedingung. — Das Büchlein wird natürlich bei späteren Auflagen noch ausgearbeitet und verbessert werden. Satzbildungen wie die Seite 4, Zeile 3 bis 6, dürften dabei auch in andern sein. Im allgemeinen aber wird das Buch als ein willkommener Führer von unsern Lesern begrüßt werden. s.

Patent-Bericht.

Gebrauchsmuster-Neuanmeldungen (Patentklasse 12.)

D. RP. 246780 vom 14. 8. 1911. Rheinische Kunstseide Industrie Akt.-Ges. in Aachen. Filtrierverrichtung insbesondere für Kunstseide-Spinnlösungen. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß der oberhalb der auswechselbaren Filterfläche auf dem Filterkasten angeordnete Deckel mit einem U-förmigen Filtrierkanal für das zu filtrierende Material versehen ist, so daß zwei bei seitlicher Anordnung des Zuführungskanales ein Aufbringen des Filtergutes auf die Filterfläche von oben möglich ist. Dabei wird zweckmäßigerweise die Anordnung so getroffen, daß die Eintrittsöffnung für das Gut sich seitlich der Filterkasten, der Austrittsöffnung gegenüber, befindet und durch einen in der Wandung der Filterkastens liegenden Kanal mit dem U-förmigen Filtrierkanal des Deckels in Verbindung steht, der auf dem Kasten festgeschraubt werden kann. Auf diese Weise wird ermöglicht, das Filter sehr hoch in dem Filterkasten anzuordnen und dadurch sehr weite Zuführungs- und Abführungsöffnungen für das Gut vorzusehen, ohne den beanspruchten Raum in wesentlichem Maße vergrößern zu müssen. Auch braucht die Zuführung des Gutes nicht am Rande der Filterplatte, sondern kann von oben her über den Mitte erfolgen, so daß eine



bessere Verteilung des Gutes auf der Filterplatte ermöglicht wird. Andererseits wird durch diese Konstruktion die Auswechslung des Filters leicht und oben jeden Verlust von Spinnflüssigkeit ermöglicht, da nur vollständige Freilegung des Filters nur das Abschrauben des Deckels erforderlich ist, wie dann zugleich der Eintrittskanal entfernt und wieder befestigt wird. In der Zeichnung ist eine Ausführungsform des Erfindungsgegenstandes in senkrechtem Schnitt dargestellt. Das Filter ist in a, b, c, d, e, f, g, h, i, k, l, m, n, o, p, q, r, s, t, u, v, w, x, y, z, aa, bb, cc, dd, ee, ff, gg, hh, ii, kk, ll, mm, nn, oo, pp, qq, rr, ss, tt, uu, vv, ww, xx, yy, zz, aaa, bbb, ccc, ddd, eee, fff, ggg, hhh, iii, kkk, lll, mmm, nnn, ooo, ppp, qqq, rrr, sss, ttt, uuu, vvv, www, xxx, yyy, zzz, aaaa, bbbb, cccc, dddd, eeee, ffff, gggg, hhhh, iiii, kkkk, llll, mmmm, nnnn, oooo, pppp, qqqq, rrrr, ssss, tttt, uuuu, vvvv, wwww, xxxx, yyyy, zzzz, aaaaa, bbbbb, ccccc, ddddd, eeeee, fffff, ggggg, hhhhh, iiiii, kkkkk, lllll, mmmmm, nnnnn, ooooo, ppppp, qqqqq, rrrrr, sssss, ttttt, uuuuu, vvvvv, wwwww, xxxxx, yyyyy, zzzzz, aaaaaa, bbbbbb, cccccc, dddddd, eeeeee, ffffff, gggggg, hhhhhh, iiiiii, kkkkkk, llllll, mmmmmm, nnnnnn, oooooo, pppppp, qqqqqq, rrrrrr, ssssss, tttttt, uuuuuu, vvvvvv, wwwwww, xxxxxx, yyyyyy, zzzzzz, aaaaaaa, bbbbbbb, ccccccc, ddddddd, eeeeeee, fffffff, ggggggg, hhhhhhh, iiiiiii, kkkkkkk, lllllll, mmmmmmm, nnnnnnn, ooooooo, pppppppp, qqqqqqq, rrrrrrr, sssssss, ttttttt, uuuuuuu, vvvvvvv, wwwwwwww, xxxxxxx, yyyyyyy, zzzzzzz, aaaaaaaa, bbbbbbbb, cccccccc, dddddddd, eeeeeeee, ffffffff, gggggggg, hhhhhhhh, iiiiiiii, kkkkkkkk, llllllll, mmmmmmmm, nnnnnnnn, oooooooo, pppppppp, qqqqqqqq, rrrrrrrr, ssssssss, tttttttt, uuuuuuuu, vvvvvvvv, wwwwwwwww, xxxxxxxx, yyyyyyyy, zzzzzzzz, aaaaaaaaa, bbbbbbbbb, ccccccccc, ddddddddd, eeeeeeeee, fffffffff, ggggggggg, hhhhhhhhh, iiiiiiiii, kkkkkkkkk, lllllllll, mmmmmmmmm, nnnnnnnnn, ooooooooo, pppppppppp, qqqqqqqqq, rrrrrrrrr, sssssssss, ttttttttt, uuuuuuuuu, vvvvvvvvv, wwwwwwwwww, xxxxxxxxx, yyyyyyyyy, zzzzzzzzz, aaaaaaaaaa, bbbbbbbbbb, cccccccccc, dddddddddd, eeeeeeeeee, ffffffffff, gggggggggg, hhhhhhhhhh, iiiiiiiiii, kkkkkkkkkk, llllllllll, mmmmmmmmmm, nnnnnnnnnn, oooooooooo, pppppppppp, qqqqqqqqqq, rrrrrrrrrr, ssssssssss, tttttttttt, uuuuuuuuuu, vvvvvvvvvv, wwwwwwwwwww, xxxxxxxxxx, yyyyyyyyyy, zzzzzzzzzz, aaaaaaaaaaa, bbbbbbbbbbb, ccccccccccc, ddddddddddd, eeeeeeeeeee, fffffffffff, ggggggggggg, hhhhhhhhhhh, iiiiiiiiiii, kkkkkkkkkkk, lllllllllll, mmmmmmmmmmm, nnnnnnnnnnn, ooooooooooo, pppppppppppp, qqqqqqqqqqq, rrrrrrrrrrr, sssssssssss, ttttttttttt, uuuuuuuuuuu, vvvvvvvvvvv, wwwwwwwwwwww, xxxxxxxxxxx, yyyyyyyyyyy, zzzzzzzzzzz, aaaaaaaaaaaa, bbbbbbbbbbbb, cccccccccccc, dddddddddddd, eeeeeeeeeeee, ffffffffffff, gggggggggggg, hhhhhhhhhhhh, iiiiiiiiiiii, kkkkkkkkkkkk, llllllllllll, mmmmmmmmmmmm, nnnnnnnnnnnn, oooooooooooo, pppppppppppp, qqqqqqqqqqqq, rrrrrrrrrrrr, ssssssssssss, tttttttttttt, uuuuuuuuuuuu, vvvvvvvvvvvv, wwwwwwwwwwwww, xxxxxxxxxxxx, yyyyyyyyyyyy, zzzzzzzzzzzz, aaaaaaaaaaaaa, bbbbbbbbbbbbb, ccccccccccccc, ddddddddddddd, eeeeeeeeeeeee, fffffffffffff, ggggggggggggg, hhhhhhhhhhhhh, iiiiiiiiiiiii, kkkkkkkkkkkkk, lllllllllllll, mmmmmmmmmmmmm, nnnnnnnnnnnnn, ooooooooooooo, pppppppppppppp, qqqqqqqqqqqqq, rrrrrrrrrrrrr, sssssssssssss, ttttttttttttt, uuuuuuuuuuuuu, vvvvvvvvvvvvv, wwwwwwwwwwwwww, xxxxxxxxxxxxx, yyyyyyyyyyyyy, zzzzzzzzzzzzz, aaaaaaaaaaaaaa, bbbbbbbbbbbbbb, cccccccccccccc, dddddddddddddd, eeeeeeeeeeeeee, ffffffffffffff, gggggggggggggg, hhhhhhhhhhhhhh, iiiiiiiiiiiiii, kkkkkkkkkkkkkk, llllllllllllll, mmmmmmmmmmmmmm, nnnnnnnnnnnnnn, oooooooooooooo, pppppppppppppp, qqqqqqqqqqqqqq, rrrrrrrrrrrrrr, ssssssssssssss, tttttttttttttt, uuuuuuuuuuuuuu, vvvvvvvvvvvvvv, wwwwwwwwwwwwwww, xxxxxxxxxxxxxx, yyyyyyyyyyyyyy, zzzzzzzzzzzzzz, aaaaaaaaaaaaaaa, bbbbbbbbbbbbbbb, ccccccccccccccc, dddddddddddddddd, eeeeeeeeeeeeeee, fffffffffffffff, ggggggggggggggg, hhhhhhhhhhhhhhh, iiiiiiiiiiiiiii, kkkkkkkkkkkkkkk, lllllllllllllll, mmmmmmmmmmmmmmm, nnnnnnnnnnnnnnn, ooooooooooooooo, pppppppppppppppp, qqqqqqqqqqqqqqq, rrrrrrrrrrrrrrr, sssssssssssssss, ttttttttttttttt, uuuuuuuuuuuuuuu, vvvvvvvvvvvvvvv, wwwwwwwwwwwwwwww, xxxxxxxxxxxxxxx, yyyyyyyyyyyyyyy, zzzzzzzzzzzzzzz, aaaaaaaaaaaaaaaa, bbbbbbbbbbbbbbbb, cccccccccccccccc, dddddddddddddddd, eeeeeeeeeeeeeeee, ffffffffffffffff, gggggggggggggggg, hhhhhhhhhhhhhhhh, iiiiiiiiiiiiiiii, kkkkkkkkkkkkkkkk, llllllllllllllll, mmmmmmmmmmmmmmmm, nnnnnnnnnnnnnnnn, oooooooooooooooo, pppppppppppppppp, qqqqqqqqqqqqqqqq, rrrrrrrrrrrrrrrr, ssssssssssssssss, tttttttttttttttt, uuuuuuuuuuuuuuuu, vvvvvvvvvvvvvvvv, wwwwwwwwwwwwwwww, xxxxxxxxxxxxxxxx, yyyyyyyyyyyyyyyy, zzzzzzzzzzzzzzzz, aaaaaaaaaaaaaaaaa, bbbbbbbbbbbbbbbbb, ccccccccccccccccc, dddddddddddddddddd, eeeeeeeeeeeeeeeee, fffffffffffffffff, ggggggggggggggggg, hhhhhhhhhhhhhhhhh, iiiiiiiiiiiiiiiii, kkkkkkkkkkkkkkkkk, lllllllllllllllll, mmmmmmmmmmmmmmmmm, nnnnnnnnnnnnnnnnn, ooooooooooooooooo, pppppppppppppppppp, qqqqqqqqqqqqqqqqq, rrrrrrrrrrrrrrrrr, sssssssssssssssss, tttttttttttttttttt, uuuuuuuuuuuuuuuuu, vvvvvvvvvvvvvvvvv, wwwwwwwwwwwwwwwww, xxxxxxxxxxxxxxxxx, yyyyyyyyyyyyyyyyy, zzzzzzzzzzzzzzzzz, aaaaaaaaaaaaaaaaaa, bbbbbbbbbbbbbbbbbb, c

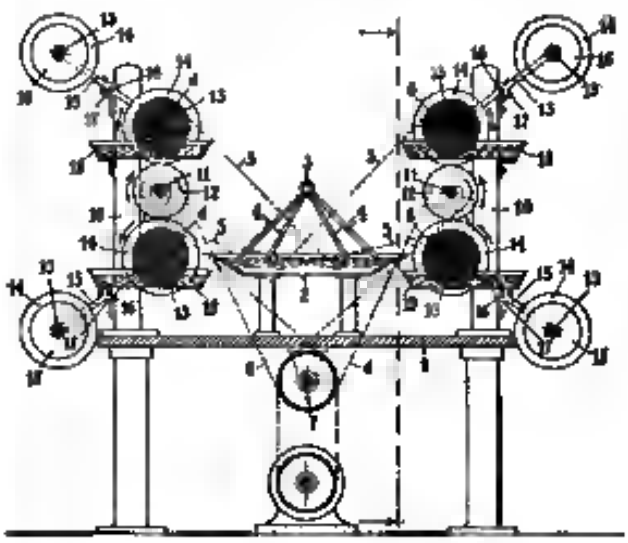
wertvolle Substanz entstand. Gemäß nachfolgendem Verfahren wird eine gewisse Menge Kupferoxydhydrat und Nitrocellulose in einem Hundert aus 100 Teilen Wasser und 100 Teilen Ammoniak aufgelöst. In die erhaltene Lösung taucht man die zu behandelnde Zellulose etwa 1 Tag, nimmt sie schließlich heraus und löst sie auf dem Last vollständig auf. Nach einer Stunde gibt man 3 Teile Acetaldehyd in 10 Teilen Wasser zu, wodurch die Lösung vollständig wird. Man erhält auf diese Weise sehr konzentrierte Zelluloselösungen, zu deren Herstellung man verdünnte Ammoniakmengen anwendet, das das Verfahren verbilligt und die Lösung viskoser macht. Die Lösungen können mehrere Monate aufbewahrt werden, ohne daß sie sich verändern. S.

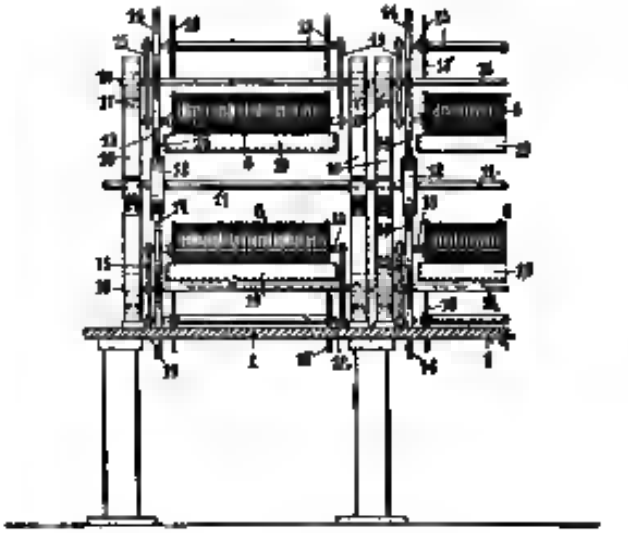
Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von Kunstfäden mit Kern (Patentschrift 24a und b).

D. R.-Patent 244 410 vom 13. VII. 1911. Dr. J. C. Hunsche in Amsterdam. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kunstfäden mit Kern oder mehreren Kernen. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Kunstfäden mit einem oder mehreren Kernen. Es sind bereits Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden mit Kernen angestellt worden, die haben jedoch nicht zum Erfolg geführt, weil die hergestellten Fäden nicht vollkommen gerundet, Hohlfäden am Kern haftete, so daß das Medium eines Hohlfadens wieder verloren ging. Damit nun die einmal dargestellten Hohlfäden auch tatsächlich hohl bleiben, und wenn ein Kern oder mehrere in den Faden gesponnen werden, wird gemäß vorliegendem Verfahren sowohl die Innen- und die Außenwand der Hohlfäden und ebenso auch der Kern mit der Gerinnflüssigkeit während des Spinnens zur Berührung gebracht, so daß sich an allen diesen Stellen eine gerundete Schicht bildet und ein Anhaften des Kerns an der Innenwand des Fadens verhindert wird. Ebenso wird, wenn mehrere Kerne hergestellt werden, jeder von diesen für sich mit einer gerundeten vollkommen festen Umhüllungsschicht umgeben. In der Zeichnung ist Fig. 1 ein Längsschnitt durch eine Vorrichtung zum Spinnen eines Hohlfadens mit einem Kern, Fig. 2 ein Querschnitt durch den mit Kern versehenen Hohlfaden im Spinnrohr. Bei der bekannten Vorrichtung zum Spinnen hohler Fäden tritt die Spinnlösung aus einer Ringöffnung aus, während eine Gerinnflüssigkeit durch ein konzentrisch in die Ringöffnung eingesetztes dünnwandiges Rohr austritt. Es ist nicht erforderlich, daß das Rohr auf gleicher Höhe zusammenläuft wie die Wandung der Ringöffnung. Die Spinnflüssigkeit bildet zuerst einen Hohlfaden, dessen Hohlraum mit der Gerinnflüssigkeit gefüllt ist. Es ist ferner ein Gefäß derart um die Ringöffnung angeordnet, daß die darin befindliche Gerinnflüssigkeit die Außenfläche der Hohlfäden umspült. Die innere und die äußere Zylinderfläche des Hohlfadens werden demnach gleich nach der Herstellung hauptsächlich mit einer festen gerundeten Schicht versehen. Das Zusammenkleben der Innenwände des Hohlfadens ist dadurch vorgeschlossen. Der zwischen den gerundeten Schichten eingeschlossene Spinnstoff gerinnt dann allmählich durch Diffusion der Gerinnflüssigkeit. Die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung zur Herstellung eines Hohlfadens mit Kern gemäß vorliegender Erfindung ist diesen bekannten Vorrichtungen ähnlich. Die Spinnlösung 1 tritt aus einer Ringöffnung 2 aus, während eine Gerinnflüssigkeit 3 durch ein konzentrisch in die Ringöffnung eingesetztes dünnwandiges Rohr 4 austritt, das auf gleicher oder verschiedener Höhe wie die Außenmündung 2 der Ringöffnung mündet. Die Außenfläche des so gebildeten Hohlfadens wird durch die im Gefäß 7 befindliche Gerinnflüssigkeit umspült und erhärtet. Soweit bietet die Vorrichtung den bekannten Vorrichtungen zur Herstellung von Hohlfäden ohne Kern. Der Unterschied liegt darin, daß innerhalb des Rohres 4 ein zweites Rohr 5 eingesetzt ist, welches auf demselben oder auf verschiedener Höhe zusammenläuft wie das Rohr 4 und konzentrisch darin angeordnet ist, wobei aber ein schmaler Zwischenraum frei bleibt, durch den die Gerinnflüssigkeit hindurchdringt. Das Rohr 5 ist durch den schräg oder waagrecht verlaufenden Teil des Rohres 4 hindurchgeführt und darin abgedichtet, so daß das Rohr 5 mit der Spinnflüssigkeit 1 in Verbindung steht. Es ist ersichtlich, daß durch diese Anordnung ein Hohlfaden 6 gebildet wird, dessen Außenfläche durch das im Behälter 7 befindliche Gerinnbad und dessen Innenfläche durch die aus dem Rohr 4 austretende Gerinnflüssigkeit koaguliert wird, während die Außen- und die durch das Rohr 5 gebildeten Kerne 8 gleichzeitig durch die aus dem Rohre 3 fließende Gerinnflüssigkeit koaguliert werden. Die Kerne 8 gleiten somit lose im Hohlfaden hegen, ohne an dessen Wänden anzuhaften. Ferner wird die Herstellung von Fäden beschrieben, deren Kern aus mehreren Fasern besteht. S.

D. R.-P. Nr. 243 303 vom 15. VII. 1910. Henry Dreyfus in Philadelphia. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniakkunstseiden. Den Verfahren der Erfindung besteht darin, daß Ammoniakwasser dem Melasse beigemischt ist in einen mit Kupferspänen gefüllten Kessel gebracht und dann Luft durch die Mischung geleitet wird. Durch das Verfahren der Erfindung ist es möglich, bei gewöhnlicher Temperatur die Zusätze von Melasse eine Kupferoxydammoniaklösung herzustellen die einen wesentlich höheren Kupfergehalt als die bisherigen Kupferoxydammoniaklösungen besitzt. Es gelingt, 5 Prozent und mehr Kupfer in Lösung zu bringen und ohne Anwendung einer niedrigen Temperatur in Lösung zu erhalten. Das Lösevermögen für Zellulose ist dergestalt bedeutend. Bei der Auflösung der Zellulose wird vorgegangen, indem man zuerst Ammoniakwasser zu nehmen und ihm ungefähr 2 Prozent Melasse beimischt und die ganze Flüssigkeitsmenge der Verwendung dient, mischen. Die Lösung wird dann durch weiteren Zusatz von Ammoniakkupfer gesättigter Stärke verdünnt und diese Flüssigkeit wird in einen mit Kupferwolle oder -spänen beschickten Behälter eingeführt. Hierauf läßt man Preßluft durch die Flüssigkeit zur Reinigung hindurchgehen. Zur Auflösung der Melasse verwendet man am besten ungefähr 20 g prozentiges Ammoniakwasser. Die Lösung wird dann mit Ammoniakwasser von 14 bis 18 Prozent verdünnt. Auf diesem Wege erhält man in einer 4 bis 8 Stunden eine Kupferoxydammoniaklösung von 4 Prozent und mehr Kupfergehalt, und mit einem solchen Lösung ist es möglich, bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 8 Prozent Zellulose zu lösen und Lösungen von großer Spinnfähigkeit zu erhalten, die beständig sind. Melasse wird wegen ihres Gehaltes an das Kristallisieren verhindernden Zuckerarten und Kalisalzen benutzt. S.

D. R. P. Nr. 248 344 vom 14. IX. 1910. Bernhard Breyhan in Cöln-Ehrenfeld. Spinnmaschine für Kunstfäden. Gegenstand der Erfindung ist eine Spinnmaschine für Kunstfäden mit mehreren gleichzeitig angetriebenen Spulen, die sich von bekannten Maschinen dieser Art dadurch unterscheidet, daß eine gleichzeitig zu bewirkende Spuler Stirn an Stirn nebeneinander und parallel über-





Digitized by Google

einander angeordnet sind und die nur den Düsen oder Fällbädern zustrebende Fäden aufspulen. Hiermit ist ein wesentlich einfacherer Aufbau der ganzen Spinnmaschine, die bislang bekannt möglich, indem aber einzige Hauptleitung angeordnet werden kann, aus der die Spinnmasse für die auf beiden Seiten des Spinntisches oben und übereinander angeordneten Spulmaschen geprellt wird. Es dann immer die Antrieb sämtlichen über- und nebeneinander angeordneter Spulen von einer einzigen Hauptantriebswelle aus erfolgen für sämtlich zweiseitig oben- und übereinander angeordnete Spulen ein einziges langes oder für jede einzelne Spulen ja ein Fällbad zur Anwendung gelangen. In der Zeichnung ist der Erfindungsgegenstand in Fig. 1 in Stirnansicht mit teilweisem Schnitt, in Fig. 2 in Seitenansicht mit teilweisem Schnitt dargestellt. In der Mitte des Spinntisches 1 ist oberhalb des Fällbadgefäßes 2 die Hauptleitung 3 für die Spinnmasse gelagert. An dieser Hauptleitung sind in das Fällbad eintauchende zweckmäßig schräg nach abwärts gerichtete Düsen 4 angeordnet. Die aus den Spinndüsen austretenden Fäden 5 die durch das Fällbad hindurchgetreten sind, werden auf die beiderseits der Spinntisches oben- und übereinander angeordneten Spulen 6 aufgespult. Der Antrieb der Spulen 6 erfolgt von der zweckmäßig unterhalb des Spinntisches gelagerten Hauptantriebswelle 7 aus etwa durch Riemenantrieb 8 und 9, durch das zunächst eine in den Ständern 10 gelagerte Antriebswelle 11 mit Reibungsscheibe 12 in Drehung versetzt wird, von der aus durch auf der Spindeln 13 vorhandener Reibungsräder 14 die Drehung derselben und der darauf befindlichen Spulen 6 erfolgt. Die Spindeln 13 sind in Hülsen 15 und beiden Enden drehbar gelagert. Die Zapfen 16 befinden sich in der Mitte der Hülsen 15 und sind in den Lagern 17 der Gestelles 18 gelagert. Während die Spulen 6 in Bewegung sich befinden und entfalle in die in den Bädern 19 befindliche Flüssigkeit tauchen, werden die Spulen 14 auf die dazugehörenden mitlaufenden Spindeln aufgesteckt. S.

D. R.-P. Nr 246439 vom 16. III. 1909, Zus. zum D. R.-P. Nr. 240761 vom 6. VII 1908. Dr. Leonhard Lederer in Seifhennersdorf, Oberplatz. **Verfahren zur Herstellung von für die Gewinnung von Kunstfäden und ähnlichen Gebilden geeigneten Lösungen.** Im Hauptpatent 240751 (vergl. Kunststoffe II Jahrg., Nr. 8, 10) ist ein Verfahren zur Herstellung von für die Gewinnung von Kunstfäden und ähnlichen Gebilden geeigneten Lösungen beschrieben, das darin besteht, daß man Nitro- und Azetylcellulose gemeinsam in Azetylentetrachlorid und Azetongemischen löst oder Lösungen von Azetylcellulose in Azetylentetrachlorid und von Nitrocellulosen in Aceton miteinander mischt. Bei weiterer Ausarbeitung der Erfindung wurde nun festgestellt, daß zu dem gleichen Zwecke, d. h. zwecks Erwirkung homogener Azetyl- und Nitrocellulose gleichzeitig enthaltender Lösungen das Azetylentetrachlorid durch Chloroform und das Aceton durch Essigester ersetzt werden können. S.

Franz Strasdas Patent Nr 438718. **Verfahren zur Herstellung von Kunstseidehaltigen Abt.-Gas Spinnbad zum Herstellung glänzender Fäden, Bänder und Filme aus Viskose.** Zur Herstellung von Gebilden aus Viskose darf man bisher ausschließlich bituminösen für sich oder in Mischung mit Salzen angewendet. Organische Säuren hat man bisher für diesen Zweck nicht benutzt weil man annahm daß sie nicht auf die Xanthogenatbildung, sondern blos auf die anorganischen Verunreinigungen wirkten. Dem gegenüber wurde nun gefunden, daß die Ameisensäure schon der mittleren Konzentration Viskose schnell in Zellulosehydrat überführt. Diese Säure kann daher direkt oder in Verbindung mit Salzen zum Fällen von Viskose für die Herstellung von künstlicher Seide, Bändern, Filmen usw benutzt werden. Sie wirkt auf die Viskose verhältnismäßig langsam ein, aber doch schnell genug, daß sie Fäden gebildet wird, die sich mit großer Schnelligkeit aufspulen läßt und wenig freien Schwefel enthält, weil die Zersetzung der schwefelhaltigen Nebenprodukte nicht plötzlich, sondern allmählich erfolgt. Der erzeugte Faden zeigt schon auf der Spule einen charakteristischen Glanz und läßt sich mit besonderer Leichtigkeit verarbeiten. Man läßt die bewickelte Spule eine bis zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, der erhaltene Faden ist unlöslich in Wasser und kann dann gewaschen, gewirbelt, abgetrennt und gebleicht werden. Ein geeignetes Spinnbad stellt man in folgender Weise her: Eine kalt gesättigte Lösung von z. B. Kochsalz wird mit soviel Ameisensäure des Handels versetzt, daß der Bad 200 g Ameisensäure im Liter enthält. Die Säurezusatz richtet sich nach dem Alkaligehalt der Viskose und nach der Schnelligkeit, mit der man die gebildeten Fäden durch das Bad hindurchziehen. Der erhaltene Faden braucht nur wenig Nachbehandlung. S.

Brüsseler Patent Nr 117164 vom Jahre 1911. **Compagnie Française des Applications de la Cellulose. Verbesserungen in der Herstellung von Zellulosepseudofäden.** Es wurde gefunden, daß Bäder arsenigsaure Salze oder arsenige Säure mit Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak Fällungsprodukte liefern, die alles in der Lösung enthaltene gewrenzt Kupfer enthalten. Die zum Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen benutzten neuen Bäder liefern Produkte aus Zellulose oder Hydrozellulose die kupferfrei sind, alles Kupfer und Ammoniak geht in den saure Bad. Werden Azetylzellulösungen als Fällbäder verwendet, so wird ein kupferhaltiges Produkt erhalten, ein Teil des Kupfers geht aber in das alkalische Bad, welches eine blaue Färbung annimmt, sobald es mit der Zelluloselösung in Berührung kommt. Daß bei Benutzung von arsenigsaurer Säure oder arsenigsauren Salzen alles Kupfer in dem gefällten Zellulosepodukt enthalten ist, ist ein großer Vorteil. Das Fällbad enthält keine Spur von Kupfer, es dürfte also unbegrenzt alles und braucht sich gewissermaßen regeneriert zu werden. Die Überwachung der Fadenbildung wird durch die Farblosigkeit der Fällbäder sehr erleichtert, besonders vorteilhaft ist dies für die Herstellung dünnerer Gewebe durch Gießen einer Zelluloselösung auf einen gravierten Zylinder, wobei es vorteilhaft ist, feststellen zu können, ob das Gewebe nicht an dem Zylinder kleben bleibt. Auch die Wiedergewinnung des Kupfers ist sehr vereinfacht, da dann nur ein einziges Bad notwendig ist. Es wird z. B. eine Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak, die etwa 4% Zellulose und 6—7% Ammoniak enthält durch feiner Oeffnungen in ein Bad von 30%iger Natronlauge gepreßt, dem auf der Liter 10 g arsenige Säure zugesetzt sind. Die arsenige Säure löst sich leicht in dem Bade auf. Die Temperatur des Bades beträgt 60—65° selbst nach einem Monat bleibt es vollkommen klar farblos und frei von Kupferausscheidung. Die kupferhaltigen Fäden werden auf Spulen gewickelt, die zeigen eine intensive blaue Färbung. Sie werden von dem überschüssigen Alkali durch Waschen mit Wasser befreit und durch Schwefelsäure von 5° B. entkupfert. Die Produkte sind durch große Weichheit und Elastizität ausgezeichnet. R.

Wirtschaftliche Rundschau.

Mit den Isolierkörpern aus verkohlten Holzspänen wird sich die Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen in kommenden Sitzung beschäftigen. Es handelt sich um einen Antrag der königlichen Eisenbahndirektion Altona auf Aufnahme von Isolierkörpern aus verkohlten Holzspänen unter die Wärmeschutzmittel des Spezialtarifs III sowie in der Verordnung der bedeutsamen Gütern. Nach dem Antrage ist der Isolierstoff-Gesellschaft „Isola" in Hamburg die Herstellung von isolierenden Körpern aus verkohlten Holzspänen und Bindemitteln patentiert worden. Die Isolierkörper werden ähnlich wie die Korksteine Korkplatten und Korkstein-schalen als Wärmeschutzmittel, besonders zum Schutze von Dampfkesseln und von Dampf- und Heißwasserleitungen gegen Wärmeverlust sowie von Kaltwasserleitungen und Kühlräumen gegen Erwärmung verwendet. Verkohlte, die der Fabrikation von Spulen in England abgefallene Holzspäne (12 Mk. für 100 kg) werden mit Papierbrei und einem Zusatz von Teer oder Pech gemengt. Dieses Gemenge wird dann in die je nach Bedarf erforderlichen Formen von Sitzern, Platten und Schalen gebracht. Zur Zeit werden hauptsächlich Platten und zwar in verschiedenen Abmessungen nach Länge und Breite jedoch nur in Stärken bis zu 6 cm angefertigt. Werden Platten von größeren Stärken verlangt, so werden diese durch Zusammenleimen mehrerer Platten mittelst dazwischen gelegten mit Teer oder Pech getränkten Papierstreifen hergestellt. Im Handel werden die Isolierkörper aus verkohlten Holzspänen als Isolierkörper oder nach ihrem Hauptbestandteil, der Holzkohle, die in kleineren Spänen oder Stücken in ihnen enthalten ist, sowie auch nach der Form, in der die Isolierkörper vorkommen, als Holzkohlensteine, Holzkohlenplatten und Holzkohlenschalen bezeichnet. Bisher sind sie mit der Eisenbahn hauptsächlich in Stückgutsendungen und vereinzelt nur in Wagenladungen verfrachtet worden. Die Firma hofft jedoch schon in absehbarer Zeit in größerem Umfange den Wettbewerb mit den Isolierkörpern aus Korkstein aufnehmen zu können und die Ware in Wagenladungssendungen oder ganz Deutschland und vielleicht auch nach dem Auslande zu verfrachten. Dies wäre ihr jedoch nur möglich, wenn ihre Holzkohlen-Isolierkörper für die zur Zeit die Frachtsätze der allgemeinen Wagenladungsklasse berechnet werden müssen, in gleicher Weise wie die Korksteinfabrikate nach Spezialtarif III tarifiert werden. Wir sind daher von der Firma ersucht worden, die möglichst baldige Aufnahme der Artikel unter die Wärmeschutzmittel des Spezialtarifs III, zu denen bisher nur die Steine, Platten und Schalen aus mineralischen Stoffen auch mit anderen Stoffen gemischt, sowie diejenigen aus Korkstein gehören, herbeizuführen. Wir halten den Antrag für berechtigt, weil die neuen Isolierkörper nicht nur in der Verwendung, sondern auch in den Preisen mit den Steinen, Platten und Schalen aus Korkstein gleichstehen. Nach den Verhandlungen bei der Schaffung des Tarifteils „Wärmeschutzmittel" im Jahre 1910 stellten sich die Preise für die Isolierkörper aus Korkstein auf 15—30 Mk für 100 kg. Diese Preise sind auch heute noch höhlich, denn nach der Auskunft an eine Hamburger Firmen werden als Handelsgut nach Abzug aller Provisionen gezahlt für 100 kg Korksteine und Korksteinplatten 14—24 Mk., Korksteinschalen 19—35 Mk. Trotz dieser verhältnismäßig hohen Handelspreise hat man die Isolierkörper aus Korkstein in den Spezialtarif III aufgenommen in der Erwägung daß sich dann in der Regel wegen der Leichtigkeit der Ware ist Tarifen in einen geschlossenen bedeckten Wagen nicht verladen lassen. Die Netto-Handelspreise für die Holzkohlenfabrikate sind nun mit 19—22,65 Mk angegeben worden. Auch die würden die Tarifierung der Isolierkörper aus verkohlten Holzspänen nach dem niedrigen Spezialtarif III nicht rechtfertigen, wenn diese Isolierkörper nicht in gleicher Weise wie diejenigen aus Korkstein zu leicht wären, daß sind auch von ihnen

Digitized by Google

10 Tonnen in einem gewöhnlichen bedeckten Wagen nicht unterbringen lassen. Bei zwei uns von der Firma zur Verfügung gestellten 3 und 2 cm starken Platten stellen sich die Maße und Gewichte wie folgt:

$$1 \times 43 \times 50 \text{ cm} = 17750 \text{ cm} = 1000 \text{ g}$$
$$2 \times 43 \times 50 \text{ cm} = 4300 \text{ cm} = 700 \text{ g}.$$

Danach würden sich in einem bedeckten Normalwagen von etwa 40 cbm Laderaum nur einladen lassen

a) aus den 3 cm starken Platten

$$\frac{1000\,000}{17\,750} = 156{,}279 \text{ kg} \times 41 \text{ m rund } 7040 \text{ kg}$$

b) aus der 2 cm starken Platten

$$\frac{700\,000}{4300} = 162{,}791 \text{ kg} \times 45 \text{ m rund } 7330 \text{ kg}$$

Da fast durchweg gleiches Material in gleichem Mengenverhältnis verwendet wird, kann nach obigen Feststellungen auf den Laderaum eines bedeckten Normalwagens durchweg höchstens ein Gewicht von 7500 kg angenommen werden, der sich bei den in der vorhin geschilderten Weise zusammengeklebten Platten infolge des verwendeten Papiers und des Mehrgewichts an Pech und Teer noch um einige dundert kg also auf rund etwa 8000 kg für den Wagen erhöht. Jedenfalls ergibt sich hieraus, daß die Isolierkörper aus verkohlten Holzspänen mindestens ebenso sperrig sind wie die Korkstückfabrikate von denen es leichtere und auch schwerere Formen gibt.

Ferner fordert die Firma auch die zurückzugleiche Beförderung ihrer Artikel in bedeckten Wagen oder der Begründung daß die Natur des Guts so gleicher Weise wie bei den Korkstückfabrikaten, die hier bezeichnete Vergünstigung ebenfalls genießen, die Beförderung in offenen Wagen ausschließe. Wir halten auch diese Forderung für berechtigt, weil Feuchtigkeit und Nässe geeignet sind, die Isolierkörper unbrauchbar zu machen und ihre Bindemittel zu lösen. Wir beantragen daher: 1. in der Ziffer 2 der Tarifstelle „Wärmeschutzmittel" des Spezialtarifs II zwischen „gemischt" und „Korkstein" einzufügen: „oder aus verkohlten Holzspänen in Gemenge mit anderen Stoffen"; 2. in der Ziffer 177 des Verzeichnisses der in bedeckten Wagen zu befördernden Güter der Spezialtarife für Wagenladungsgüter als neue Unterabteilung a zu setzen: „Platten, Steine und Schalen aus verkohlten Holzspänen mit anderen Stoffen gemischt"; 3. die Angelegenheit als dringlich zu behandeln, damit die Versender des neuen Isolierkörpers möglichst bald in den Genuß der geforderten Vergünstigungen kommen und gegenüber den Verfrachtern der Korkstückfabrikate nicht länger als nötig benachteiligt werden.

Von der Königl. Eisenbahndirektion Berlin ist uns in Bezug auf den vorstehenden Antrag bei dem Ältestenkollegium der Berliner Kaufmannschaft angefragt worden, welche Stellung sie zu dem Antrage einnimmt, worauf der Eisenbahndirektion mitgeteilt worden ist, daß besonderes Bedenken aus Interessenkreisen gegen die Tarifierung von isolierenden Körpern aus verkohlten Holzspänen und Bindemitteln nach Spezialtarif III geäußert worden seien.

Badermann

Der neue niederländische Zolltarif zeigt in seinem Entwurf eine recht charakteristische Betonung schutzzöllnerischen Bestrebens. Zahlreiche Waren, die bisher unter dem geltenden Zolltarif von Deutschland nach den Niederlanden zahlfrei eingeführt werden konnten, sind jetzt mit ziemlich bedeutenden Zöllen belastet worden und bei den meisten anderen sind die bestehenden Zölle erhöht.

Aus dem Einführungsgesetz sind besonders die Bestimmungen über folgende Punkte erwähnenswert.

Für Waren, die aus Ländern oder deren Kolonien und Besitzungen stammen, wo niederländische Waren oder Waren aus niederländischen Kolonien oder Besitzungen jetzt oder in Zukunft ungewöhnlich hohen Abgaben unterstellt werden oder einer höheren Abgabe als gleichwertige Waren aus anderen Ländern oder deren Kolonien oder Besitzungen des Ursprungslandes, können die festgesetzten Zölle jederzeit bis höchstens um die Hälfte erhöht werden. Für Waren, die nach dem Zolltarif zollfrei sind, kann unter gleichen Umständen ein Zoll nach dem Maßstab von höchstens 15 vom Hundert des Wertes erhoben werden.

Eine gleiche Befugnis besteht, sofern von einem Lande Maßregeln getroffen werden von der Art, daß dadurch insbesondere der Landbau, die Industrie, der Handel oder die Schiffahrt der Niederlande oder ihrer Kolonien geschädigt oder geschädigt werden. Waren, hinsichtlich deren kein gültiges Ursprungszeugnis beigebracht wird, werden als aus dem Lande stammend angesehen, dessen Erzeugnisse derselben Art den höchsten Zoll unterliegen. Vorbehalten ist die Gewährung der Zollfreiheit für Waren zum Bedarf der Staaten oder der Regierungen der übrigen niederländischen Kolonien, sofern aus dem Inlande kein Lieferungsangebot entgegengesetzt ist oder den angebotenen inländischen Waren nicht der Vorzug gegeben werden kann.

Zollfreiheit gewährt wird unter den erforderlichen durch allgemeine Verwaltungsvorschrift festzusetzenden Vorsichtsmaßregeln für Flüssigkeitsschaften einschließlich des Tauwerks, soweit es sich um gebrauchte Gegenstände handelt, für Waren zum persönlichen Gebrauch der Gesandten etc., für die Kanzleibedürfnisse derselben, für Wagen, Fahrzeuge und Reittiere, mittels deren Ausländer in der Niederlande reisen, für Gegenstände der gewöhnlichen Gebrauchs der Reisenden, für Muster- und Warenproben, die keinen Handelswert haben, und für solche von Handelswert, die durch Reisende oder zu ihrem Bedarf eingeführt werden; für Schiffsproviant und Schiffsbedarf unter eingehender Schiffs- und Fahrt; für gebrauchte Heugerüste für Pferde, Maultiere, Maulesel und Esel unter bestimmten Bedingungen; für leere gebrauchte Säcke, Umschließungen, Gestelle für neue oder Verpackung dienende Gegenstände, die wieder zur Ausfuhr kommen, für naturhistorische und ethnographische Gegenstände, für Unterricht, Museen etc., für Teile von Fahrzeugen unter Umständen, daß sie zur Herstellung eines im Lande zu erbauenden Fahrzeugs gebraucht werden (zu Fahrzeugen rechnen auch Baggermaschinen, Schwimmdocks und Elevatoren); ferner unter besonderen Bedingungen für Teile von rollendem Eisenbahnmaterial, für gebrauchte Teile von rollendem Material, für Eisenbahnmaterial und andere Waren, die erforderlich sind für den Dienst von auf niederländischem Gebiet belegenen ausländischen Bahnen und für Särge mit Leichen und Urnen mit Asche.

Bei Waren, die nach dem Gewichte zollpflichtig sind, wird, soweit der Tarif nichts anderes bestimmt, der Zoll erhoben,

a) sofern der Zoll mehr als drei Gulden beträgt für 100 kg nach dem Rohgewicht,

b) in den übrigen Fällen nach dem Rohgewicht unter Anwendung der nachfolgenden Tara:

Bei Umschließung in

Eisenfässern	14 vom Hundert	
Holzfässern	10	„
Halbfässern	4	„
Körben, Kranjangs und Kanasterkörben	4	„
Doppelsäcken	2	„
einfachen Säcken	1	„
anderen Umhüllungen	4	„

Es kommen hauptsächlich in Betracht die nachstehenden Positionen des neuen Zolltarifs:

Nr.	Gegenstand	Maßstab	Zoll: Tarif (Entwurf Gulden)	Zoll: Tarif (Gulden)
478	Guttapercha, Kautschuk (Gummi elastikum) und ähnliche Stoffe			
	a) unbearbeitet	—	frei	frei
	b) in Platten, Blättern, Stäben, Röhren (Pfeifen, Schläuchen), Stangen, Schläuchen oder Bändern, nicht besonders genannt	Wert	5%	5%
	c) Bollen für Wagen und Fahrzeuge	„	10%	5%
	d) andere Gegenstände aus Guttapercha usw., nicht besonders genannt		12%	5%
479	Zelthorn			
	a) in Platten, Blättern und Stäben	„	frei	frei
	b) Gegenstände aus Zelthorn, nicht besonders genannt	„	12%	5%
482	Korallen und Jet, bearbeitet, echte als auch nachgemachte		12%	5%
483	Elfenbein, Schildpatt, Perlmutter, Bernstein, Meerschaum u. dgl., einschließlich der Nachahmungen			
	a) in Blättern oder Stäben, nicht besonders genannt		frei	frei
	d) bearbeitet, nicht besonders genannt	„	5%	5%
	e) Gegenstände daraus, nicht besonders genannt	„	12%	5%
484	Asbest, auch vermischt mit anderen Stoffen			
	a) bearbeitet, nicht besonders genannt	„	5%	5%
	b) Dachziegel	„	10%	frei
	c) Gegenstände aus Asbest und dergl., nicht besonders genannt	„	12%	„
354	Linoleum, Wachstuch und Fußbodenwachstuch	„	10%	5%
360	Feuerfeste Steine	100 kg	0,20	frei
361	Platten und anderes Material für Fußboden-, Wand-, Decken- und Dachbedeckung aus Gips, Holzwolle, Sägespäne, Asbest, Magnesit, Torf u. dergl. Stoffen, nicht besonders genannt	„	0,20	Zusammen Zehntel frei
327	Holzschliff und Zellulose	frei		frei
292	Kreosotöl, Karbolsäure, Kreolin, Naphthalin und ähnliche durch Destillation von Teer gewonnene Mittel gegen Flechten und Fäulnis			
	c) in Verpackungen, wie sie zum sofortigen Gebrauch verkauft werden	100 kg	1,10	0,55
	b) andere	„	0,55	0,55
298	Harz		frei	frei
300	Pech		„	„
301	Teer aller Art		„	„
285	Öle	„	0,55	0,55
286	Stearin (Stearinsäure) u. ähnliche Fettsäuren	„	0,55	frei
287	Glycerin			
	a) roh		frei	„
	b) anderes	„	0,55	„

Digitized by Google

Nr.	Gegenstand	Maßstab	Zoll: Bisher (Gulden)	Zoll: Neu (Gulden)
253	Gase in komprimiertem Zustande:			
	a) flüssige Kohlensäure		2,50	"
	b) andere		frei	"
254	Milchzucker	"	6	"
255	Saccharin und dergl. Süßstoffe, in Auflösung oder nicht, oder mit anderen Stoffen verbunden, in Form von Tafeln, Pillen und dergl.	1 kg	20	8% des Werts
257	Chemisch bereitete Nahrungsmittel, wie Plasmon, Tropon, Somatose, Sanatogen und dergl.	100 kg	28	
258	Holzgeist (Methylalkohol)	hl	100	187 od. 23d £ 100 kg
246	Propyl-, Butyl-, Amylalkohol, Fusel, sowie Acetaldehyde	1 hl	190	[illegible]
260	Chloraldyrat, Schwefeläther, Chloroform, Kollodium und andere ähnliche aus oder mit Aethylalkohol oder den in Nr. 246 und 248 genannten Waren bereitete Stoffe	v. Wert	6%	Vorstehende Sätze
262	Gelatine Fischleim, in Blättern oder dergl. auch in Stückchen geschnitten, sowie in Kapseln	100 kg	4	frei
264	Gummi, Leim, Dextrin und dergleichen Klebestoffe			
	a) verpackt für den Kleinverkauf	v. Wert	12%	6%
	b) anders verpackt		frei	3%
167	Mühlensteine aus Kunststein	"	3%	frei
368	Gegenstände aus Gips, Zement und ähnlichen Stoffen, nicht besonders genannt	"	12%	6%
395	Asphaltpapier	100 kg	0,20	2%
396	Asbestpapier		1	3%
39	Oleomargarine		frei	frei
40	Margarine	100 kg	10	

Nachtmann.

Eduard Reffel A.-G. Unter dieser Firma wurde eine Aktiengesellschaft gegründet, welche die bisherigen Wandsaum- Lederfood-, Kooilsdordefabrik mit Webereien, Färberei und Druckerei E. Reffel in Tannenbergthal übernommen hat. Die bisherigen Inhaber der Firma, K.-R. E. Meinel und F. E. Reffel treten in den Aufsichtsrat, während Dr. E. Gäbelein, W. Wagner und K. Wagner den Vorstand der neuen Gesellschaft bilden.

Die Soie artificielle, die das Patent der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld verwertet, hatte 1911 bei Frs. 1½ Mill. Kapital ein Erträgnis von Frs. 156738 (3 V. Frs. 55d926) erzielt, wovon Frs. 282373 (Frs. 234292) zu Abschreibungen auf die Anlagen dienen. Aus dem Rest erhalten die Aktien von Frs. 100 Nominal Frs. 22,21 (Frs. 16,52) Dividende und die 35000 Gründeranteile Frs. 6,98 (Frs. 4,01). Die Verträge mit der Soie artificielle d'Etienne und den verschiedenen französischen Viskose-Gesellschaften geben die besten Resultate. Sie bezwecken besonders den gemeinschaftlichen Verkauf des Erzeugnisses durch das zu diesem Zweck gegründete Comptoir du Textile artificiels.

Zur Frage der Herstellung künstlichen Kautschuks. Die „Frankfurter Zeitung" schreibt: Die reklamehafte Art und Weise, mit der in interessierten in Tages-Zeitungen neue englische Entdeckungen auf dem Gebiet von auf synthetischem Wege dargestellten Produkten—Aceton, Fusel ol und synthetischem Kautschuk—behandelt wurden, dehnt in verstärktem Maße mindestens in dem in englischen Blättern enthaltenen Prospekt auf Grund dessen das Publikum zur Zeichnung von Aktien der für Verwertung dieser Entdeckungen gegründeten Synthetic Products Company Ltd. aufgefordert werden soll. Aus dem Prospekt ergibt sich, daß das Grundkapital dieser Gesellschaft Lst. 300000 beträgt, eingeteilt in 47d000 kumulative Preferred-Shares à Lst. 1 und 25000 Deferred-Ordinary Shares à Lst. 1. Die letzteren und 25000 von den Preferred-Aktien wurden den Vendors zugeteilt, während die verbleibenden Lst. 450000 Preferred-Shares dem Publikum zu Pari angeboten werden. Darauf soll die Hälfte gleich einbezahlt, der Rest nach Anordnung der Direktion eingefordert werden können. Die Synthetic Products Company hat von zwei Vendor-Syndikaten die Rechte zur Herstellung von Aceton-, Fuselöl und synthetischen Kautschuk erworben, nämlich von dem Organic Products Syndicate Ltd. und von dem Research-Syndicate Ltd. Dafür erhalten diese Syndikate nicht etwa die vorerwähnten Lst. 50000 in Aktien, sondern auch nicht weniger als Lst. 35000 in Bar. Die Gewinnverteilung ist derart festgesetzt, daß den Deferred-Aktien ganz außerordentlich hohe Zuwendungen zuteil werden. Die Preferred-Aktien sollen zunächst eine Dividende von 6% und ⅓ des Gewinnes erhalten, nachdem die Deferred-Aktien ebenfalls 6% erhalten haben. Das ganze restliche Drittel des verbleibenden Gewinnes fällt aber den Deferred-Aktien zu. Die beiden Vendor-Syndikate sind außerdem berechtigt, 10% Royalty auf den Verkaufspreis der Produkte zu erhalten und erhalten überdies Lst. 3000 pro Jahr für die Ueberlassung von Verbesserungen in den verschiedenen Verfahren, solange die Gesellschaft davon zu profitieren wünscht. Wie außerordentlich groß der Zwischengewinn dieser Vendor-Syndikate ist, geht daraus hervor, daß die eigentlichen Erfinder Strange und Graham nur Lst. 6250 für die Synthetic Rubber Patente und Lst. 12000 für die Aceton- und Fuselöl-Patente erhalten haben und dann nur die Hälfte der vorerwähnten Abgabe von 10% besitzen. Die Angaben des Prospektes, durch die schon jetzt Interessenten für die Aktien gesucht werden, verstärken in erhöhtem Maße die bereits ausgesprochene Vermutung, daß es sich [illegible] Zunächst sollen für die Herstellung von Aceton und Fuselöl nur ganz kleine Anlagen, die nur Lst. 4000 kosten sollen, angelegt werden, und erst nach drei Monaten, nachdem den Aktionären Bericht erstattet ist, ist beabsichtigt, eine Ausdehnung durch Verwendung weiteres Lst. 116000 vorzunehmen, also im ganzen für die Herstellung von Aceton und Fuselöl Lst. 160000 zu verwenden. Obwohl also die Produktion vorerst noch in kleinstem Maßstabe betrieben wird, glaubt der Prospekt bereits aus den Verkäufen von Aceton und Fuselöl allein soll die Möglichkeit zur Einzahlung der restlichen Lst. 250000 Aktien eine Dividende von nicht weniger als 30% ausrechnen zu können. Bezeichnenderweise legt der Prospekt überhaupt den Schwerpunkt der Rentabilitätsaussichten auf Aceton und Fuselöl, während er die Herstellung von künstlichem Gummi mehr nebenbei behandelt und angesichts daß die Frage der Herstellung künstlichen Gummis bisher über die Laboratoriumsversuche nicht hinausgekommen ist. Unternehmer ist es zu verstehen, daß das Publikum schon jetzt für die Aktien dieser neuen Gründung herangezogen werden soll, die in aller und jeder Beziehung erst noch die Möglichkeit der Herstellung ihrer Produkte im großen, ihres Konkurrenzfähigkeit und Verwendbarkeit zu erweisen haben wird. Sollte es möglich der Gesellschaft möglich sein, künstliches Gummi in großem Umfange und in einem verwendbaren Produkt zu erzeugen, dann wird nicht aus dem Auge zu lassen sein, daß gerade auf diesem Gebiete von verschiedenen Seiten gleichartige Versuche gemacht werden und daß eine die Gefahr vorliegt, daß andere gleich gute oder gar bessere Produkte in den Markt kommen können. Deshalb ist dem Publikum wiederholt die größte Reserve gegenüber den reklamehaften Gewinnankündigungen und den optimistischen Zukunftsschilderungen des vorliegenden Prospektes anzuraten; es darf nicht übersehen werden, daß die Erwerber der Aktien dieser neuen Gründung sie dürftes spekulatives Papier so sich bringt.

Gesetze und Verordnungen.

Zelluloidbetriebe und Zelluloidlager (Ortspolizeiliche Vorschriften des K. Bayer. Staatsministeriums des Königlichen Hauses, des Aeußern, sowie des Innern, vom 4. März 1912.) Auf Grund des § 120e, § 147 Abs. 1 ZIff. 4 und § 16[illegible] der Gewerbeordnung und des Art. 156 Zif. 2 des PolStGB. wo den die nachstehenden Ortspolizeilichen Vorschriften erlassen:

I. Allgemeines.

§ 1. Begriffsbestimmungen. Als Zelluloid im Sinne dieser Vorschriften sind solche brennbare Stoffe anzusehen, die aus nitrierter Zellulose oder chemisch ähnlichen Stoffen und aus Kampfer oder anderen Zusatzmitteln mit oder ohne Beigabe von Füll- und Farbstoffen bestehen. Als Zelluloid gelten hiernach auch die im Handel unter der Bezeichnung Zellhorn, Xylonit oder dergl. vorkommenden Stoffe. Zelluloidwaren sind diejenigen Waren, die ganz oder zum Teil aus Zelluloid dargestellt sind.

§ 2. Anzeigepflicht. Die Gewerbetreibenden, die sich mit der Be- oder Verarbeitung von Zelluloid befassen werden, haben hiervon vor dem Beginn des Betriebes der Distriktspolizeibehörde, in München dem Stadtmagistrat, Anzeige zu erstatten. Die gleiche Anzeige haben innerhalb 14 Tagen vom Erlaß dieser Vorschriften ab diejenigen Gewerbetreibenden zu erstatten, welche zur Zeit sich mit der Be- oder Verarbeitung von Zelluloid befassen. Diese Anzeigen sind ohne Verzug dem zuständigen Gewerbeamt zu übermitteln.

II. Vorschriften für Betriebe zur Herstellung von Zelluloidwaren. In denen Zelluloidwaren hergestellt oder mehr Gehilfen, Lehrlinge oder sonstige Arbeiter beschäftigt oder mehr als 50 kg Zelluloid gleichzeitig be- oder verarbeitet oder (einschließlich des Rohmaterials des Erzeugnisses und des Abfalls) aufbewahrt werden.

§ 3. Betriebsräume (Lage). Die Räume, in denen Zelluloid be- oder verarbeitet wird, dürfen sich unter ebenselchen Räumen oder unter anderen bewohnten oder zum dauernden Aufenthalt von Menschen dienenden Räumen nur dann befinden, wenn jedes höher liegende Geschoß wenigstens einen gesicherten Rückzugsweg besitzt, der bei einem Brand in einer Zelluloid Betriebsstätte nicht gefährdet

Digitized by Google

werden kann. Als solcher Rettungsweg gilt auch eine im Freien an allen Gerüsten vorbeiführende Notertreppe. In neuen Betriebsstätten dürfen die Räume, in denen Zelluloid be- oder verarbeitet wird, nicht unter Wohnungen eingerichtet werden.

§ 4. Ausgänge. Jeder Betriebsraum muß mit mindestens zwei nach verschiedenen Seiten gelegenen Ausgängen versehen sein, von denen aus man entweder ins Freie oder an einer feuersicheren Treppe in einem massiven und feuersicher abgeschlossenen Treppenhause gelangen kann. Die Ausgänge sind mit deutlich sichtbarer Aufschrift zu kennzeichnen. Räume, die im gleichen Gebäude neben den Betriebsstätten liegen und zum dauernden Aufenthalt von Menschen bestimmt sind, müssen wenigstens mit einem Rettungsweg, der bei einem Brande in den Betrieb führen nicht gefährdet werden kann versehen sein; sie müssen von den Betriebsstätten durch eine massive mindestens einen Stein starke, öffnungslose, beiderseits verputzte Wand getrennt sein.

§ 5. Türen. Alle Arbeitsräume sind mit unverbrennlichen, nach außen aufschlagenden, während des Betriebes unverschlossen und selbsttätig schließenden Türen zu versehen; bei derzeit bereits bestehenden Anlagen werden ausnahmsweise feuersichere Türen zugelassen.

§ 6. Wände. Die Arbeitsräume müssen massive Umfassungswände und eine unverbrennliche Decke besitzen; bei derzeit bereits bestehenden Anlagen werden feuersichere Decken zugelassen. Die Innenwände müssen glatt verputzt sein und sollen keinen Vorsprung aufweisen. Vorkommende Ecken und abspringende Winkel sind abzurunden. In Arbeitsräumen, in denen beträchtliche Mengen von Zelluloidstaub auftreten, sind außerdem die Wände bis zu einer Höhe von 2 m über dem Fußboden mit einem waschbaren mineralischen Anstrich zu versehen.

§ 7. Fußböden. Die Fußböden müssen glatt und fugenfrei sowie leicht waschbar sein und sind während der Arbeitszeit durch öfteres Bespritzen feucht zu halten. Sie müssen täglich durch feuchtes Aufwischen gereinigt werden.

§ 8. Luftraum und Lüftung. Fenster. Die Arbeitsräume müssen auf jede Person mindestens 10 cbm Luftraum und mindestens 3 qm Bodenfläche bieten. In Räumen, in denen die Be- oder Verarbeitung unter Erhitzung der Materials oder unter Erzeugung feiner Abfälle (Staub, Späne usw.) geschieht, muß der auf eine Person entfallende Luftraum mindestens 15 cbm betragen. Die Größe der gesamten Fensterfläche muß mindestens 15% der Bodenfläche und 40% der Fensterwand betragen. Vorschriftlich der § 9 müssen die Fenster der Arbeitsräume große Scheiben von dünnem Glas besitzen, möglichst bis zur Decke reichen und in deren oberem Teil durch eine vom Fußboden aus stellbare Lüftungsklappe geöffnet werden können. Die Arbeitsräume müssen überdies, wenn erforderlich, mit künstlichen Ventilationseinrichtungen versehen sein. Dämpfe von Äthern, Amylacetat, Essigäther usw. sowie Harzmischungen sind wirksam abzuführen. Die Treppenhäuser müssen wirksam gelüftet werden können; sie sind im höchsten Dunkt mit einem von unten zu öffnenden Luftklappe zu versehen, deren Oeffnung mindestens 1 qm groß ist und mindestens 1/20 der Bodenfläche der Treppenhäuser beträgt.

§ 9. Fenster und sonstige Oeffnungen der Arbeitsräume, von denen im Falle eines Brandes Stichflammen herausschlagen können, sollen nicht auf solche Gänge, Stiegen, Vorplätze und dergl. münden, die dem Verkehr im Gebäude dienen und im Falle des Gebrauchs mehrerer Fluchtwege darstellen; ebenso sollen derartige Fenster und Oeffnungen nicht gegen enge Gassen oder kleine Höfe gelegen sein, wenn durch die herausretenden Stichflammen Personen oder gegenüberliegende Gebäude gefährdet werden können. Ist die Anbringung solcher Fenster oder Oeffnungen nicht zu vermeiden, so müssen sie mit Drahtglas in eisernen Rahmen oder Verkleidung oder mit Elektroglas oder mit ähnlichem feuersicherem Glas verschlossen sein.

§ 10. Verkehrswege. Die sämtlichen Verkehrswege, sowohl innerhalb wie außerhalb der Arbeitsräume, dürfen nicht versperrt, sondern müssen unter allen Umständen frei gehalten werden. In jedem Arbeitsraum müssen in den Ausgangstüren Hauptgänge von mindestens 1,20 m nutzbarer Breite freigelassen werden. Die von den einzelnen Arbeitsplätzen zu den Hauptgängen führenden Verbindungswege müssen genügend breit und zur Zeit im Falle der Feuergefahr leicht und sicher benützbar sein. In den Arbeitsräumen dürfen nur die für den Betrieb unbedingt notwendigen Werkzeugeinrichtungen untergebracht werden; diese müssen so aufgestellt sein, daß der Verkehr in den Arbeitsräumen nicht gehindert wird. Alle Maschinen und sonstigen Betriebseinrichtungen, insbesondere jene, auf welchen sich leicht Staub ansetzen kann, müssen zum Zwecke der Reinigung leicht zugänglich sein.

§ 11. Löschvorrichtungen. An allen Arbeitstischen, an denen Zelluloid be- oder verarbeitet wird, müssen mit Wasser gefüllte Löschgefäße bereit stehen; auf jede Arbeitsstelle der ein Löschmittel zu nehmen. Einige mit Wasser gefüllte Löschbehälter müssen auch in nächster Nähe der Ausgänge befinden. Weitergehende Anordnungen bleiben gemäß § 28 vorbehalten.

§ 12. Heizung. Die Betriebsräume einschließlich der Trockenräume dürfen nur erwärmt werden mit zentralem Heizung durch Dampf oder Wasser oder durch Kachelöfen; die Innenseite der Betriebsräume von metallenen Außenteilen frei sind und von außen geheizt werden. Auch Trockenöfen dürfen in Betriebsräumen nur dann vorhanden sein, wenn sie auf zentralem Wege oder von außen geheizt werden. Alle Heizkörper, Heizrohre und Oefen müssen durch abnehmbare Schutzgitter, engmaschige Drahtnetze oder dergl. vor einer unmittelbaren Berührung mit Zelluloid-Abfällen geschützt sein; sie müssen so gestellt und angeordnet sein, daß Zelluloidwaren nicht mit ihnen in Berührung kommen und nicht auf ihnen gelegert werden können, und daß jede Reinigung leicht und sicher vorgenommen werden kann. Die Heiz- und Dampfrohre sind so zu verlegen, daß sie mindestens 20 cm vom Fußboden entfernt bleiben. Heißdämpfe, Heißwasser und Oefen sowie ihre Schutzgitter müssen von Staub freigehalten werden.

§ 13. Beleuchtung. Eine künstliche Beleuchtung der Arbeitsräume hat mittels elektrischer, durch Draht gegen Zerschlagen geschützter Glühlampen zu geschehen; es sind nur Glühlampen zulässig, die im luftleeren Raum brennen. Die Leitungen müssen eine wasserdichte Isolierhülle haben, deren Beschaffenheit der verwendeten Spannung entspricht; sie sind in Rohren oder als armierte Bleikabel zu verlegen. Mehrfachleitungen sind unzulässig. Schaltstellen, Sicherungen, Kontakte, Elektrizitätszähler sind außerhalb der Arbeitsräume oder in feuersicher abschließenden Schutzkästen unterzubringen. In Räumen, in denen die Be- oder Verarbeitung des Zelluloids unter Erzeugung feiner Abfälle (Staub, Späne usw.) geschieht, müssen außerdem die Glühlampen mit Ueberglocken versehen sein; die auch die Fassung dicht umschließen, und müssen Ein- und Ausschalter außerhalb der Arbeitsräume oder in feuersicher abschließenden Schutzkästen untergebracht werden. Wo keine Elektrizität zur Verfügung steht, werden Gasglühlampen zugelassen, wenn sie mindestens 1 m von der Arbeitsstelle entfernt, fest und sicher angebracht und mit einem Glasmantel oder feuersicheren Schutzgitter gegen aufhängende Späne, bei abfallende Glasstücke und dergl., sowie mit einem Blitzer versehen sind. Für das Anzünden der Lampen dürfen nur elektrische Anzünder oder offene Zündstäbe benützt werden. Die Verwendung anderer Lichtquellen ist untersagt, wenn die Beleuchtung von außen geschieht und die Flammen durch eingemauerte Glasscheiben von mindestens 4 cm Dicke von den Innenräumen vollständig abgeschlossen werden. Zur vorübergehenden Beleuchtung dürfen nur zuverlässige Sicherheitslampen verwendet werden.

§ 14. Elektrische Anlagen. Für elektrische Anlagen sind im übrigen die vom Verbande deutscher Elektrotechniker aufgestellten Sicherheitsvorschriften und Normalien unter besonderer Berücksichtigung der Vorschriften für feuergefährliche Betriebsstätten und Lagerräume maßgebend.

§ 15. Sägen, Fräsen usw. der Zelluloide. Das Sägen, Fräsen, Drehen und Schleifen der Zelluloide muß unter andauerndem Auftropfen von Wasser geschehen; diese Vorschrift findet keine Anwendung bei Arbeiten, bei denen das Auftropfen von Wasser aus technischen Gründen unzulässig ist, ferner auf Schleifarbeiten, bei denen Tuschschwabbeln unter Gebrauch von feuchten Schleifmitteln verwendet werden.

§ 16. Destillation und Verdampfung. In Räumen, in denen der Betrieb zur Bildung von Zelluloid-Staub oder sonstigen feinen Zelluloid-Abfällen führt, dürfen Werkzeuge auf trockenem Weg nicht geschliffen werden.

§ 17. Prägepressen. Die Prägepressen dürfen nur mit Dampf oder elektrischem Wege geheizt werden. Der Gebrauch von direkt geheizten Pressen ist nur dann gestattet, wenn die Pressen mit Schutzblenden zur Verhinderung des Herausschlagens von Flammen versehen sind. Falls die Pressen unmittelbar von Tischflächen umgeben sind, müssen sie auch mit einem Blechmantel ausgestattet werden. Die Anhäufung von Material in der Nähe der Pressen ist verboten.

§ 18. Feuer und Licht. Es ist verboten, die Arbeits- und Lagerräume mit offenem Licht zu betreten und es ihnen zu machen. Personen, welche diese Räume betreten, dürfen Zündhölzer oder sonstiges Feuerzeug nicht bei sich führen. Diese Verbote sind auf beiden Seiten der Türen anzuschlagen. Werden Zelluloidwaren für den Versand in hölzernen Kisten mit Zinkeinsätzen verpackt, so darf das Löten und Entlüften von Decke und Einsatz nur mittels eines mäßig erwärmten Lötkolbens (nicht mit Lötlampen) und nur unter Zuhilfenahme einer feuersicheren Unterlage (z. B. Asbestpappe oder durch Tränken feuersicher gemachter Pappe) erfolgen. Es muß von einem mit dem Löten und Entlüften und der Leichtentzündlichkeit des Zelluloids vertrauten Person und tunlichst im Freien vorgenommen werden.

§ 19. Aufbewahrung von Material und Abfällen in Arbeitsräumen. Rohmaterial darf nur in der Menge der Tagesbedarfs und fertige Waren dürfen nur in der Menge der Tagesproduktion in den Arbeitsräumen vorhanden sein. Zelluloidprodukte dürfen in den Arbeitsräumen nur in solchen Mengen belassen werden, als durch den unmittelbaren Bedarfsfall der Betriebes erforderlich wird; größere Mengen müssen in abgesonderten Lagerräumen aufbewahrt werden. Kleine Zelluloidabfälle (Drehspäne, Sägemehl usw.), die in Blechkisten oder auf der Handarbeit bestehen, sind in Blechbehältern aufzubewahren und täglich, im Bedarfsfalle mehrere Male, in feuersichere Behälter, die in einem feuersicheren Lagerraum ihren Standort haben, zu entleeren. Die in der k. Verordnung vom 9. Juni 1902, betreffend entzündlichen flüssigen Stoffe und dieser Verordnung entsprechend aufzubewahren ist, müssen stets in dicht verschlossenen Blechgefäßen gelagert, sobald die Menge 1 Liter übersteigt.

§ 20. Anweisung der Arbeiter. Alle Arbeiter, die durch Umgang über die Eigenschaften des Zelluloids zu unterrichten und zu unterweisen, die Arbeitsraum beim Entstehen eines Brandes wegen der

Digitized by Google

Giftigkeit der Verbrennungsgase sofort zu verlassen, wenn das Benetzung von Wasser nicht das entsetzliche Löschen zur Folge hat. Ihre Kleidungsstücke, die bei der schnellen Rettung nun verloren gehen dürften, sind nach Unterweisung gegen Feuerschäden zu versichern und der gewaschen. Ist es dem Anschlag derzuzuheben. In jedem Betriebe und entweder der Arbeitgeber oder eine sonstige Person mit der Anstellung von Wiederbelebungsversuchen vertraut sein.*) Grundsätzlich die Hausarbeiter beschäftigen, haben diese bei der Uebertragung der Arbeit über deren Gefahren schriftlich zu unterrichten.

III. Vorschriften für Anlagen zur Herstellung von Zelluloidwaren, in denen Vorrichtungen vorhanden sind, die Zelluloid oder Celluloid oder roseiges Ardolor bereitstellen und weniger als 50 kg Zelluloid gleichzeitig in der oben genannten Bestimmung (einschließlich des Rohmaterials des Fertigerzeugnisses und des Abfalls) aufbewahren werden.

§ 21. Jedes Arbeitsraum muß mindestens zwei Ausgänge haben, diese Türen nach außen zu schlagen. Die Arbeitsräume müssen auf jede Person mindestens 14 cbm Luftraum bieten und mit reichlichem natürlichem Lichtzutritt versehen sein. Die Fußböden sind während der Arbeitszeit durch öfteres Bespritzen feucht zu halten und müssen täglich durch feuchtes Aufwischen gereinigt werden.

§ 22. Die §§ 11 (Löscheimer) 12 (Beheizung) 13 (Beleuchtung), 14 (Elektrische Anlagen), 16 (Schleifen von Werkzeugen), 17 (Pflegerinnen) 18 (Feuer und Licht) 19 (Aufbewahrung von Material und Abfällen), 20 (Ausgießen der Arbeiter) finden Anwendung.

IV. Vorschriften für gewerbliche Anlagen zur Herstellung von Zelluloidwaren und Celluloid.

Auf Anlagen, die als Rohmaterial fertiges Produkt und Abfall nicht mehr als 10 kg Zelluloid im Betrieb haben, finden die §§ 11 (Löscheimer) und 18 (Feuer und Licht-Anwendung) Anwendung. Auf diejenigen Anlagen, in welchen ob mehr oder nicht mehr als 50 kg Zelluloid gleichzeitig im Betrieb haben, die Bestimmungen unter II oder III Anwendung.

V. Vorschriften für offene Verkaufsstellen.

§ 41. Offene Verkaufsstellen. In diesen offenen Verkaufsstellen müssen Zelluloidwaren vor Entzündung geschützt und in ausreichender Entfernung von Öfen, offenem Licht und von leicht brennbaren Stoffen, wie z. B. Wergzeug, Asther Spritzen, Benzin, sowie von Feuerwerkskörpern gelagert werden.

VI. Zelluloidlager.

§ 25. Zelluloidlager. Zelluloidlager (für Rohstoff und Abfälle, sowie für halbfertige und fertige Waren) in Betrieben, in denen Zelluloid hergestellt oder bearbeitet wird, unterliegen den Vorschriften der Anlage. Die Lager von Zelluloidwaren in Handelsbetrieben unterliegen den Vorschriften der Anlage unter B, wenn sie mehr als 2000 kg Zelluloid enthalten, unter C, wenn sie mehr als 20 000 kg Zelluloid enthalten. Sind bei kleineren Lagern in Handelsbetrieben besondere Sicherheitsvorkehrungen erforderlich, so bleibt deren Anordnung im einzelnen Fall der Distriktspolizeibehörde, in München dem Stadtmagistrat, vorbehalten.

VII. Schlußbestimmungen.

§ 46. Ausnahmen. Die Regierungen, Kreisämter des Innern sind ermächtigt, beim Vorliegen besonderer Verhältnisse, soweit es ohne Gefährdung der öffentlichen Sicherheit und der Sicherheit der Arbeiter geschehen kann, Ausnahmen von einzelnen Bestimmungen dieser Vorschriften zuzulassen.

§ 47. Bestehende Anlagen. Diese Vorschriften finden auch auf die zur Zeit bestehenden Anlagen und Betriebe (Fabriken, Werkstätten, Vorratsräume usw.) Anwendung. Zur Beseitigung der hierauf etwa bestehenden Mängel sind den Beteiligten von den Distriktspolizeibehörden, in München dem Stadtmagistrat, angemessene Fristen zu gewähren. Wenn die Anwendung einzelner Bestimmungen auf bestehende Anlagen und Betriebe mit Schwierigkeit und deren Lage oder bauliche Beschaffenheit mit besonderen Schwierigkeiten oder mit unverhältnismäßigen Kosten verbunden wäre, so können die Distriktsverwaltungsbehörden von solchen Bestimmungen unter Anordnung der im Interesse der öffentlichen Sicherheit gehörenden Auflagen entbinden.

§ 48. Verhältnis zu weitergehenden Anordnungen. Diese Vorschriften stehen weitergehenden Anordnungen der Distriktspolizeibehörden im Wege der Verfügung für einzelne Anlagen auch Maßgabe der §§ 120 und 120d der Gewerbeordnung, insbesondere in Bezug auf die Lösungsverwaltungen, nicht entgegen.

§ 49. Inkrafttreten. Durch diese Vorschriften tritt sofort in Kraft; im Übrigen treten die Vorschriften am 1. Mai 1912 in Kraft.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8a. G 30097. Vorrichtung zum Sortieren und Spülen von breitgeführten, mercerisierten Garnen mittel heißer Spülflüssigkeit im Gegenstrom. — Fr. Gudauer in Berlin. — 19. XII. 10.

12q. F 27081. Verfahren zur Darstellung flüssiger harzartiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd. — Dr. Fritz Pinnek, Berlin. — 7. VI. 11.

29a. D 28034. Hargel zur nachgiebigen oder streichenden Behandlung von Fäden, insbesondere Kunstseiden. — F. Albert Dieger, Berlin-Wilmersdorf. — 21. IV. 11.

29b. H 56704. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Zus. z. Anm. H 54092. — E. de Haen, Chemische Fabrik „List", Seelze b. Hannover. — 26. I. 12.

39a. D. 24066. Maschine zum Ausspritzen von Kopfwarzenhütchen aus Muscheln oder ähnlichem Material. — Paul F. Dunda, Newark. — 17. II. 11.

39a. R. 34518. Verfahren zur Herstellung von hohlen Kämmen mit massiven Zähnen aus Zelluloid. — Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik, Mannheim-Neckarau. — 14. XII. 11.

39d. B. 63249. Verfahren zur Herstellung für vielfache Verwendungszwecke brauchbarer plastischer Massen. — Albert Beer, Potsdam. — 18. VII. 11.

12n. E. 14915. Verfahren zur Darstellung von Diäthylaminpentosen durch Chlorieren von 2-Äthylamino-2-methylbutan. — Rudolph Aulich- und Sprengstoffwerke, Ludwigshafen a. Rh. — 27. X. 11.

22d. K. 41733. Verfahren zur Herstellung einer hartbrennbaren Bronzemasse und deren Anwendung. — Dr. Christian Koppel, Berlin-Tempelhof. — 1. V. 12.

23a. H 54545. Verfahren zum Entwässern von Fetten, Ölen, Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Flüssigkeiten. — Kurt Hentzig, Nürnberg. — 13. VI. 11.

23b. M 44123. Verfahren zur Verseifung von Baumwollendestillaten. — Montanwerke Zelzid G. m. b. H., Hamburg. — 28. III. 11.

29b. Sch. 49858. Verfahren zur Herstellung von Schwammgarnen durch Verarbeitung von Schwammteilen mit pflanzlichen oder tierischen Faserstoffen. — Friedr. Schuhmann, Crimmitschau i. Sa. — 12. XII. 11.

38h. C 41291. Verfahren zur Konservierung von Holz und ähnlichen Stoffen mit Hilfe ammoniakalischer Metallösungen. — Moritz und Crossen, Essen. — 19. XII. 11.

38h. E. 14555. Einrichtung an Maschinen zur Herstellung von durchlochten dünnen dahlen Gegenständen aus Holzspänen. — Elmold, Friedrichsruhe. — 14. I. 11.

76c. M 47072. Auftragapparat für Kleinteile, Farben, Lacke u. dgl., bestehend aus einem mit Handgriff versehenen Materialbehälter und einer aus einem gespaltenen Auftragwalze. — Eduard Felix Müller, Leipzig-Lindenau. — 19. II. 12.

12n. L. 31471. Verfahren zur Herstellung von Zellulosecarbonat. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. — 24. I. 11.

29a. M. 47450. Verfahren zur Herstellung dünnlicher vollen oder hohlen Seidenfäden aus plastischen Masse. — Rud. Mewes, Berlin. — 19. X. 10.

12n. J 14479. Verfahren zur Herstellung von organischen Zellulosenitraten. — Internationale Zellulosenitrate-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 13. II. 12.

47a. R. 34763. Federbrennerichtung für Kinematographenkabinen. — Paul Jules Rose, Paris. — 22. I. 12.

18a. C 20651. Verfahren zum stetigen Umspulen von Draht und ähnlichen Gegenständen, die nach dem Hindurchführen durch die Umspulmasse durch eine Trockenkammer geführt werden. — Alfred Carter Wilston, bei Prescot, Darwin Street, The Orchard, Horton, Lancaster, Britisch Insulated & Helsby Cables Limited, Prescot, Lancaster (Engl.). — 4. V. 11.

Erteilungen.

8a. 250098. Verfahren zum Imprägnieren und Wasserdichtmachen von Geweben, Garnen, Tauen, Papier, Pappe oder ähnlichem Gut aus unverseifbaren, mit Paraffin, Wachs, Ceresin oder ähnlichen Körpern. — Theodor Bodde, Christiansberg. — 29. VI. 11.

8k. 250709. Verfahren zum Zusammenkleben von Kunstleder und zum Ueberziehen von Faserstoffen mit Kleistoffhaltigen unter Verwendung pulverförmiger Klebemittel. — Fritz Hoß, Dresden. — 15. XI. 10.

29d. 250051. Verfahren zum Rösten von Textilgut in siedendem Wasser. — Emile Pouillerie, Boulogne s. Seine, Frankr. — 21. II. 11.

39a. 250115. Walze mit unterschiedlichen Längsrippen für Maschinen zum Waschen von Kautschuk und ähnlichen Stoffen. — The Crude Rubber Washing Company Limited u. M. Michell Dobson, London. — 8. XI. 10.

---

*) Bei Vergiftung durch Brandgase ist die Anstellung von Wiederbelebungsversuchen und ihre Fortsetzung bis zum Erscheinen des Arztes unerläßlich. In größeren Betrieben empfiehlt sich die Bereitstellung von Sauerstoffapparaten.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Eduard Ebrlich in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Hartung & Gottwald, kgl. Hofbuchdruckerei in Gotha.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstherzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Bernau (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Darmstadt), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brennert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Dimmer (Graz), Domänenrat Dr. Karl Dieterich (Hüttenberg-Dresden), Dr. Anton Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fecht (Berlin), Dozent Ing. Staatsrat M. Gurstmayer (Berlin), Geh. Reg. Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Justus Hübner (Mannheim), Chefchemiker H. Jantgen (Pawlowski Posadi), Professor Dr. A. Jaquhahn (Berlin), Ingenieurgeo. Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Prag), Anton D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Neesen), Professor Dr. Carl O. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg. Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.)

und anderen Sachverständigen herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. August 1912 | [illegible] | 2. Jahrgang Nr. 10

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Zaponlacke.

Von Dr. Fritz Ziemann, Tempelhof-Berlin.

In den „Kunststoffen" berichtete Dr. M. Schall in zwei längeren Aufsätzen[1]) über Lacke resp. Zelluloidlacke. Die nach der Patentliteratur zusammengestellten und die Matrix in ursachlicher Weise behandelnden Arbeiten beschäftigen sich hauptsächlich mit der Zusammensetzung dieser Lacke. Im folgenden Artikel ist mit Absicht die Angabe von Rezepten vermieden, es ist der Hauptwert auf den technischen Teil gelegt. Auch soll der Leser außer mit der Apparatur, welche die Fabrikation von Zaponlacken notwendig macht, auch mit den Eigenschaften dieser Lacke, ihrer Lagerung, sowie mit den Eigenschaften der notwendigen Lösungs- und Verdünnungsmittel bekannt gemacht werden.

In meinem Aufsatz „Über bunte Lackfarben"[2]) habe ich zu zeigen versucht, wie enorm groß die Verwendungsmöglichkeit der sogenannten „geistigen" Lacke im Laufe der letzten Jahre geworden ist. Es gibt kaum einen Betrieb, der nicht in einem seiner Zweige gezwungen wäre, den einen oder andern Lack zu verwenden. Es dürfte daher von allgemeinem Interesse sein, etwas über die Fabrikation dieser Lacke und deren Eigenschaften zu erfahren.

Ein näheres Eingehen auf Herstellung, Eigenschaften usw. von Spirituslacken erübrigt sich deshalb, da genaue Angaben darüber in den bekannten Lehrbüchern zur Herstellung von Spirituslacken zu finden sind. Die Harze werden mit den betreffenden Lösungsmitteln im Rührwerk oder Drehfaß gerollt und die Lösungen je nach Konzentration durch verschiedene Arten von Filtern filtriert. Diese durchsichtigen, transparenten Lacke werden entweder als solche verwendet oder mit Anilin- oder Kupferlacken auf heute Lacke veredelt. Da sie fast ausschließlich für bessere oder auch sehr empfindliche Materialien (hochpolierter Metall, Silber etc.) verwendet werden, so versteht es sich von selbst, daß den Rohmaterialien sowohl wie den fertigen Fabrikaten eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet wird.

Eigenschaften der Zaponlacke, sowie die der Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Zur Herstellung farbloser Zaponlacke kommen folgende Rohmaterialien in Betracht: Kollodiumwolle, Zelluloid, Amylazetat, Amylalkohol, Sprit, Aceton, Holzgeist, auch Essigäther, Benzin, Benzol, Essigsäure sowie Schwefeläther u. a. mehr. Von elastisch machenden Zusätzen spielen Rizinusöl, Vaseline, Elemi usw. je nach Qualität des Fabrikats und nach den Anforderungen, die an dieses gestellt werden, eine nicht unwesentliche Rolle. Die Lösungsmittel sollen farblos, klar, neutral, wasserfrei und ohne besonderen Geruch sein, der die Verwendung des Lackes event. stark in Frage stellen könnte. Störende Gelbfärbung des Lackes braucht nicht nur von Verwendung gelber Lösungsmittel herzurühren, sondern liegt nicht selten daran, daß die Wolle selbst gelb gefärbt ist. Solcher Lack würde für Silbergegenstände unbrauchbar sein, da sie ihnen eine störende, gelbe Nüance geben würde. — Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich in der Wolle oder in Amylpräparaten Spuren von Mineralsäuren (Salpeter- oder Schwefelsäure) befinden, welche im Lack naturgemäß einen zerstörenden Einfluß auf die betr. Metalloberflächen ausüben werden. Es ist daher unbedingt notwendig, daß die zur Zaponlackfabrikation verwendeten Rohmaterialien einer ständigen, strengen Kontrolle unterzogen werden. Verbilligende Zusätze wie Benzin, Benzol etc. haben auch meistens den Zweck, das Trocknen des Lackes zu beschleunigen, dürfen aber nur in beschränkter Quantität angeführt werden, da sie sonst Ausscheidungen, Trübungen oder Fällungen verursachen, die eine mit großer Mühe besorgt werden und sich durch langes Absitzen kaum wieder entfernen lassen. Auch gibt die mit zu vielen Verbilligungsmitteln behandelte Zaponlack auf Glas gegossen eine unruhige, fleckige Film, was die Möglichkeit seiner Verwendung stark herabmindern kann.

Die gangbarsten, wenn auch teuersten Lösungsmittel für nitrierte Wolle und Amylpräparate. Wegen ihres gerade in letzter Zeit in unverhältnismäßiger Weise hochgestiegenen Preises hat man vielfach versucht, sie durch andere Mittel zu ersetzen. Es kann wohl mit

[1]) Kunststoffe III, 1, S. 201 und 361.
[2]) Kunststoffe 1912 II, S. 6.

Recht gesagt werden, daß es bis heute keine vollwertigen Ersatz für Amylpräparate nicht gibt. Gerade sie sind es, die dem Zaponlack seine schätzenswerten Eigenschaften geben, durch ihre allmähliche Verdunstung nacrumnehmen, im ihm ganz eigenhändigen Vorteil des Lackes und dem damit behandelten Stück. Bei Untersuchung von Amylpräparaten muß darauf geachtet werden, daß sie keinen zu scharfen und streengen Geruch haben, der beim Verbrauch des Lackes die damit Arbeitenden event. stark belästigen kann. Die Gewöhnung macht dabei sehr viel und ist jedenfalls sicher, daß die Dämpfe dieses Amylprodukts nur keinen Fall schädlich noch die Gesundheit des damit Arbeitenden einwirken, was übrigens die Praxis in einem Zeitraum von fast 30 Jahren schlagend bewiesen hat. Jedenfalls haben die in unserer Hände gewesenen Ersatzmittel für Amylazetat — sofern diese überhaupt vollelösend wirkten — keinen eigenartigen Geruch, sofern sie nicht im Gebrauch überhaupt stark belästigten.

Die größere oder geringere Leichtflüssigkeit eines Zaponlackes hängt außer von der Art und Menge der in ihm gelösten Inten Substanz noch vor allem von der Wahl und dem Mengenverhältnis der verwendeten Lösungsmittel ab. So sind z. B. amylalkoholische Lösungen dicker und zähiger als äthylhaltige mit gleichem Trockengehalt von derselben Qualität. Für die Verwendungsmöglichkeit eines Zaponlackes ist von größter Wichtigkeit, den Grad seiner Viskosität zu kennen. Von besonderem Interesse ist die Berücksichtigung dieser Eigenschaft bei der Herstellung eines Tauchlackes.

Guter Zaponlack soll keine mechanischen Beimengungen (Flocken, Körnchen, Holzteilchen etc.) enthalten. Er soll blank und wasserklar sein, darf keine Schlierenbildung zeigen und muß sich mit der für ihn angestellten Verdünnung ohne Trübung oder Ausscheidung in jedem Verhältnis mischen lassen. Eine zu reichliche Verwendung von Verdünnung würde das Auftreten von Regenbogenfarben im Gebrauch zur Folge haben. Von Instrumenten hochpoliertem Messingblech muß er ohne Hauchbildung tadellos abtrocknen.

Zaponlacke trocknen einige der großen Flüchtigkeit ihrer Lösungsmittel sehr rasch, dies hat im Gebrauch den Vorteil, daß die Überzüge nach sehr kurzer Zeit ihre volle Härte bekommen, ohne nachzukleben. Die Lackschichten werden auch bei höherer Temperatur nicht rissig, so daß zaponierte Stücke schon nach ½-stündigem Trocknen bei 50—60° C. verpackt und versendet werden können, ohne daß bei normaler Behandlung der Metallteile Kontaktrost eintreten. Die wenige trocknete Film setzt dem Eindringen der Fingerringe einen außerordentlichen Widerstand entgegen, wozu allerdings die Vorbedingung erfüllt sein muß, daß der Gegenstand vor dem Lackieren absolut fettfrei war. Das Zaponieren soll in staub- und zugfreien Räumen mit kaltem Raume vor sich gehen, da beim Auftreten von feuchtem Luftzug leicht eine zeitweise Verdeckung der verwendeten Lösungsmittel eintritt, was eine weiße Anlaufung der Stücke zur Folge hat.

Um Fleckenbildung und Fleckenbildung zu verhüten, müssen Zaponbehälter, die außer Gebrauch sind, stets gut verschlossen gehalten werden. Als Aufbewahrungsgefäße benutzt man am besten solche aus Weißblech, Steingut oder aus mit Weißblech ausgeschlagenem Holz.

Es ist möglich, durch einen äußerlich blinken Lack völlig dunkelnden, emailleartigweiße Überzüge zu erhalten, welche Erscheinung sich durch die verzögernden Verdunstungsgeschwindigkeit der verwendeten Lösungsmittel erklärt. So ist es z. B. möglich, daß eine solche Aufeinanderlagerung von Benzin eintritt, so daß dieses die im Lack befindliche Nitrozellulose als undurchsichtige opake Schicht auf dem betreffenden Gegenstand niederschlägt. Die Herstellung solcher Zaponzaponlacke ohne Mattierungsmittel ist durch das D. R. P. 161213 geschützt. Das Verfahren hat für die Praxis allerdings nur eine beschränkte Bedeutung, da die durch sich erhaltenen matten Überzüge unseres Wissens auch gegen mechanische Eingriffe wenig widerstandsfähig sind.

Aber auch bei Verwendung gleicher lösigen Lösungsmittel kann die oben geschilderte Erscheinung auf diese Weise auftreten, daß durch rasche Verflüchtigung der Flüssigkeit sich die Trockengehalt so konzentriert, daß bei der auftretenden Verdunstungskälte der Lack nicht mehr imstande ist, die Nitrozellulose in Lösung zu halten. Daher ist auch die physikalischen Eigenschaften der zu verwendenden Lösungsmittel wie spez. Gewicht, Verdunstungsgeschwindigkeit, Löslichkeit für bestimmte Rohmaterialien, Verträglichkeit der Lösungsmittel untereinander usw. um besonderen Augenmerk zu richten. Bei der Herstellung von Lacken die bisherigen Zwecken dienen sollen (Streich-, Tauch- oder Spritzlacken) spielt die Berücksichtigung dieser physikalischen Verhältnisse praktisch eine bedeutende Rolle.

Lagern von Zaponlacken.

Da es praktisch bisher nicht möglich war, Zaponlacke zu filtrieren und sie andererseits für die meisten Zwecke nur absolut wasserklar und blank verwendbar sind, so ist es notwendig, sie durch längeres Lagern von mechanischen Beimengungen zu befreien. Es ist daher notwendig, Wollflüssigkeiten in gut durchwärmten Räumen aufzubewahren. Schlammige Inhalte Ausscheidungen, die als winzige Flocken in der Flüssigkeit schwimmen, brauchen zum Absetzen naturgemäß eine bedeutend längere Zeit als dichte, schwere Suspensionen. Als Absetzgefäße werden mit Weißblech ausgeschlagene Holzreservoirs oder Weißblechtrommeln verwendet, die mit gut schließenden Deckeln versehen sein müssen. Wegen der nicht unbedeutenden Feuergefährlichkeit ist beim Lagern, Umfüllen etc. dieser Materialien besondere Vorsicht zu empfehlen. Das Vorhandensein hinreichender offener Flammen in Arbeits- oder Lagerräumen ist mit Recht von den zuständigen Behörden verboten. Diese schließen Warmwasserheizung und elektrisches Licht in genannten Räumen nur und bestimmen, daß elektrische Schalter und Schaltvorrichtungen außerhalb dieser Räume auf Korridoren usw. angebracht werden.

Für gute Durchlüftung von Lager- und Fabrikationsräumen muß durch Anbringung einer genügenden Anzahl von Fenstern oder noch besser von Abzugsvorrichtungen mit Ventilatoren Sorge getragen werden.

Die zur Lagerung von Zaponlacken verwendeten Weißblechtrommeln müssen eine tadellose Verzinnung besitzen, da sonst durch Rostbildung Qualitätsverschlechterung und Gelbwerden des Lackes bis zur Unbrauchbarkeit eintritt.

Fabrikation von Zaponlacken.

Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Zellulose wird je nach der Dauer der Einwirkung, der Art der verwendeten Zellulose, der Stärke der Säure, gemischt und es dient nach der Höhe der Reaktionstemperatur eine verschiedene Nitrierung bewirkt. Unter den Mischsäuren aus diesen Prozessen sind die theoretischen Aeschlichte bis jetzt noch nicht verschiedene. Die allgemein unter dem Namen „Kollodium" bekannte dicke Flüssigkeit ist dem Wesen nach eine Lösung von Dinitrozellulose in Äther-Alkohol. Sie findet in der darauf folgenden Praxis, mit Rizinöl und Kanadabalsam versetzt, als „medizinisches Hautmittel" einen vielfachen Verwendung.

Zur Herstellung von Zaponlacken spinnt man Gemisch von Di-, Tri-, Tetra- und Pentanitrozellulose von wechselnder Zusammensetzung, nennt dann Sammelnamen „Kollodiumwolle" nun bedeutende Rolle. Diese wird

in angefeuchtetem Zustande als Sirup oder Paste in mit Weißblech ausgeschlagenen Holzgefäßen aufbewahrt. Das Anfeuchten geschieht am besten mit einer abgewogenen Menge von Amylacetat, die beim späteren Ansatz im Rezept berücksichtigt wird.

Das zweite der Herstellung von Zapontacken wichtige, feste Rohmaterial ist die kampferhaltige Nitrozellulose, das Zelluloid. Das zur Lackfabrikation verwendete Zelluloid enthält immer mechanische Verunreinigungen, wie Holzrückstände, Fasern usw., die sich nach dem Lösen zu Boden setzen. Bei Verwendung von Abfallzelluloid ist stets Vorsicht am Platz, da eine auch Behandlung mit dem Lösungsmittel nicht immer schleimige und zähe Massen zu Boden setzen, die nicht nur die Qualität des Fabrikats verschlechtern, sondern sich oft nur mit großer Mühe — wenn überhaupt — ausschalten lassen. Es ist daher von Vorteil, vor Verwendung dieses Materials eine Lösevorprobe zu machen. Das bei der mechanischen Verarbeitung des farblosen Zelluloids an den verschiedensten Gegenständen abfallende größeren oder kleineren Stücken, Späne oder Mehl werden gesammelt und sorgfältig etwa in der Weise voneinander getrennt, daß das farblose (transparente) von dem undurchsichtigen (opakes) Material gesondert wird. Stark bent gefärbtes Zelluloid wird sich zur Zapontabrikation im allgemeinen nicht eignen, es käme allenfalls zur Fabrikation stark deckender, bunter Lacke in Betracht.

Zur technischen Herstellung von Zapontacken im Großen werden Kollodiumwolle oder Zelluloid mit einem Teil der berechneten Menge des Lösungsmittels in einem emaillierten Eisengefäß oder besser in einem mit Weißblech ausgeschlagenen Holzfaß in rotierende Bewegung versetzt. In dem Lösegefäß geht ein Rührwerk, das für gute Durcharbeitung der festen Substanzen mit den Lösemitteln Sorge trägt. Bei Verwendung von Zelluloid ist es praktisch, diesen zunächst eine Zeitlang mit einem Teil des zu verwendenden Lösungsmittels „weichen" zu lassen, um dann erst später das Rührwerk anzulassen. Der Rest des Lösungsmittels wird erst hinzugefügt, nachdem zunächst eine dicke ohne vollständige Lösung entstanden ist. Die Zelluloidabfälle werden vor Verwendung mit Scheren oder sonstigen maschinellen Schneidewerkzeugen, soweit wie möglich, zerkleinert, um dem Lösungsmittel recht viel Flächen zu bieten.

Zur Unterstützung und Beschleunigung des Lösungsprozesses wird event. durch Dampf oder Heißwasserheizung das Gemisch auf einer Temperatur auf etwa 40° C. gehalten. Das Lösegefäß steht, um ein Abfließen in handliche Gefäße zu erleichtern, auf einem stabilen Holzbock und ist am Boden mit einem weiten verzinnten Messinghahn versehen, der zum Ablassen dient. Der auf dem Rührwerk sitzende Deckel ist mit leicht lösbaren Klammern aufmontiert. Die Konstruktion der für diese Zwecke verwendeten Rührwerke sowie Rührbottiche ist sehr verschieden und richtet sich nur andere nach der Menge des zu verarbeitenden Rohgutes, sowie nach dessen Konzentration.

Nach dem trockenen Verfahren wird das schwammförmige Zelluloid zur Fabrikation von Zapontacken verwendet; dieses ist als Ausgangsmaterial deshalb sehr geschätzt, da sich das Lösegeschäft bedeutend intensiviert und das ganze Verfahren infolge der Billigkeit des Rohmaterials sich im Preise viel niedriger stellt. Die „Compagnie générale de chromolitographie" (Paris) stellt aus solchem Material nach folgendem kurz skizzierten Verfahren Zapontack her. Nach Wäsche, angelöste Zelluloidmasse wird im Vakuum behandelt oder auch im feuchten Zustande mit Löchern versehen und in Essigsäure, Essigäther, Schwefeläther sowie in einem Gemisch von hochprozentigem Sprit und Rizinusöl versuchsweise erwärmt, welcher Lösung später eine Mischung von Terpentinöl, Spiritus und Amylacetat beigemischt wird. Die Herstellung dieses Verfahrens ist in der „Farbenzeitung" 1909, XIV, genau beschrieben. Der auf diese Weise erhaltene Lack wird je nach Präparation warm oder kalt aufgetragen und soll außerordentlich haltbare Ueberzüge geben.

Die Lösungsgeschwindigkeit der einzelnen Wolle hängt von vielen Faktoren ab, unter anderen von der Art der Nitrierung und von der Beschaffenheit und der physikalischen Natur der verwendeten Lösungsmittel. Es gibt Wollearten, die dem Lösevorgang einen großen Widerstand entgegensetzen, sich trübe lösen oder auch einen bedeutenden Rückstand hinterlassen, oder auch solche, die auch bei mechanischem Rühren ohne besondere Trübung glatt und fast klar lösen.

Der Färben transparenter Zapontacke geschieht durch Pflanzen- oder auch Anilinfarbstoffe, entweder in der Weise, daß der trockene Farbstoff mit dem Lack gerührt oder eine konzentrierte Lösung davon diesem unter Umschütteln zugesetzt wird. Die Anilinfarbstoffe, die bekanntlich von außerordentlicher Färbekraft sind, lösen sich in bestimmten ausprobierten Qualitäten meistens rasch und bequem in dem Lack oder Lösungsmittel. Bei der Herstellung von Mischfarben durch Kombination zweier oder mehrerer farbigen Lacke miteinander ist durch einen Vorversuch zu konstatieren, daß keine gegenseitige Ausschaidung oder Fällung der Anilinfarbstoffe untereinander stattfindet, was nicht selten stattfindet und sich häufig erst nach Verlauf einiger Zeit einstellt.

Je nach Verwendungszweck spielt die Licht- und Wärmechtheit der zu verwendenden Anilinfarben eine nicht unwesentliche Rolle, z. B. bei der Herstellung von Goldlacken für Metalle oder von Glühlampenlacken. Die Lösungen von Teerfarbstoffen in irgendwelchen Lösungsmitteln werden am einfachsten durch Papierfiltrieren, die farbigen transparenten Zapontacke werden nach längerem oder kürzerem Stehen von dem Farbrückstand abgegossen, die Aufgüsse auf Glas muß eine kontrolle, durchsichtige Film geben.

Durch mangeln Verreiben von Erdfarben mit farblosen Zapontacken, denen alkalisch machende Mittel und auch Harzlösungen zugesetzt sind, mit Deckfarben auf Farbreibmühlen werden bunte Zapontacke erhalten. Der Zusatz von Harzlösungen ergänzt sich nach der Qualität und den sonstigen Ergänzungen der herzustellenden Lacke. Je nachdem ein Ueberschuß von Grundlack oder Deckfarbe vorhanden, wird der glänzende (Emaillack) oder matte oder ganz stumpfer Deckfarbe erhalten (Pottasfarben usw.). Die Qualität der verwendeten trockenen Deckfarbe spielt für die Feinheit des herzustellenden Lackes eine bedeutende Rolle. Nicht fein gemahlene ordinäre Farbpulver lassen sich auf den Mühlen nicht korrekt mahlen und geben eine schlecht deckende, ausfließende Lack; ein absolut kornfreier oder gar glänzender Lack (Glanzemaille) läßt sich mit solchen Materialien überhaupt nicht erzielen.

Da Weiß für Zapontacklacke eine besonders wichtige Farbe ist, so sei darauf aufmerksam gemacht, daß Zinkweiß und Bleiweiß für genannten Zweck unbrauchbar sind, da beide dass eelgee, spez. bei Gegenwart von Spiritus oder Harzen, einzudicken. Lithopone in der geeigneten ausprobierten Qualität verwendet, gibt in der Regel derbhaee brauchbare Resultate. Die übrigen verwendeten Farbpulver sind im allgemeinen dieselben wie sie zur Herstellung von Spirituslacken benutzt werden.

Die zu verwendende Menge Farbpulver wird am nächst mit einem Teil des berechneten farblosen Lackes auf der Farbmühle vermahlen, während der Rest aus der Ausspülung des Trichters und der Mühlschalen später nachgegossen wird. Die event. mehrfach durch die

Digitized by Google

Mühle geschickt, hierauf Zapondeckleder werden später mit weichem Borstenpinsel durch ein feines Gezeuch gedrückt. Diese Manipulation verfolgt nicht mit den Zweck einer Art Filtration, indem die nicht ganz fein vermahlenen Körner entfernt werden, sondern man hat nach nach zu Folge, daß zwischen Grundlack und Erdfarbe eine innigere innige Verbindung erzielt wird. Die letzten auf den Sind zurückbleibenden Anteile werden vielleicht mit neuen Lackmengen vermahlen oder wenn die Anlauf eine zu körnige rauhe Oberfläche zeigt, gänzlich entfernt.

Einen Anhalt für die Qualität eines Zapondecklackes gibt ein Anlauf auf sauber entfettetem Weißblech. Das bei ca. 50° C etwa eine halbe Stunde getrocknete Ueberzug soll darüber hinaus kornlos sein und sich nach dem Erkalten des Bleches mit dem Fingernagel kaum entfernen lassen.

In dem Rahmen eines Aufsatzes konnte das ziemlich weit eingedehnte Thema „Zapondeckleder" naturgemäß nur in Kürze behandelt werden. Wenn die nun für genannte Materie näher interessieren, seien auf den demnächst in II. Auflage erscheinenden „Handbuch der Lack- und Firnisindustrie"[1]) aufmerksam gemacht.

[1]) Dr. Ing. Franz Scheiermann und Dr. Emil Zinkes unter Mitarbeit von Dr. Eugen Sarfhaus und Dr. Fritz Zimmer. Berlin 1911. Union Deutsche Verlagsgesellschaft. Zweigniederlassung Berlin.

Die Herstellung und Polymerisation von Butadien, Isopren und ihrer Homologen.

Von W. H. Perkin[1])

Deutsch bearbeitet von E. Kindermann, Berlin-Lichterfelde.

Im Jahre 1860 gelang es Greville Williams[2]) durch die trockene Destillation des Kautschuks Isopren zu ziemlich reinem Zustande zu erhalten, und er beobachtete noch ein weiter die Umwandlung dieses Kohlenwasserstoffs in einen kautschukähnlichen Körper. Beim ruhigen Stehen wurde das Isopren zähe und erhielt bleibende Eigenschaften; diese Erscheinungen schrieb Williams einer Ozonisierung zu. Bei der Destillation der in dieser Weise verwendeten Isoprene ging zunächst die unveränderte Verbindung über, während sich die Destillationsgefäße zurückbleibende Flüssigkeit unter gleichzeitiger Erhöhung des Siedepunktes verdickte, bis sich nach dem plötzlichen Eintreten einer Reaktion ein stechender Geruch bemerkbar machte. Gleichzeitig verlangte sich die Masse und stellte dann einen weißen undurchsichtigen schwammigen Körper dar, der etwas klebrig war. Wurde dieses Produkt der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so wurde es besonders unter dem Einfluß von Wärme allmählich vollkommen durchsichtig und zeigte dann beim Verbrennen den charakteristischen Geruch des brennenden Kautschuks. Williams stand diese Substanz, die er für ein Oxyd hielt, nicht in genügender Menge und Reinheit zur Verfügung, um daß er die wahre Natur derselben einwandfrei hätte feststellen können; es geht aber aus seinen Worten deutlich hervor, daß er sowohl den Kautschuk als auch die Gutta percha als Polymere des Isoprens ansah. Eine ähnliche Behandlung scheint einem Patent von Heinemann[3]) zugrunde zu liegen, nach welchem das Isopren mit Sauerstoff oder Ozon behandelt und dann erhitzt wird, bis das Reaktionsprodukt zähe wird. — 1875 kam G. Bouchardat[4]) gleichfalls zu dem Schlusse, daß sowohl die bei der trockenen Destillation des Kautschuks erhaltenen Substanzen wie Dipoprene $C_{10}H_{16}$ $C_{20}H_{32}$ etc. als auch der Kautschuk selbst Polymere des Isoprens seien. Auch stellte er fest, daß sich das Isopren beim Erhitzen im geschlossenen Rohre in eine Mischung dieser Polymerisationsprodukte verwandelte und daneben das sogenannte Kautschuk entstand, eine Substanz, die ziemlich eine beträchtliche Menge Kautschuk enthielt. 1879 wies Bouchardat[5]) auf die Aehnlichkeit hin, die zwischen Terpenen und Dipoprenen besteht und stellte im gleichen Jahre das Einwirkungsprodukt von Chlorwasserstoff auf Isopren her, indem er das letztere mit konzentrierter Salzsäure schüttelte bis Reaktion eintrat. Diese machte sich durch eine Temperaturerhöhung bemerkbar. Bei der Destillation der entstandenen Substanz verblieb im Kolben ein fester Stoff, der nach Bouchardat „die Elastizität und andere Eigenschaften des Kautschuks besitzt. Er ist in Alkohol unlöslich, quillt in Aether und löst sich in Schwefelkohlenstoff wie Kautschuk." Durch die trockene Destillation dieses Produktes gelangte er zu denselben flüchtigen Kohlenwasserstoffen, die das Kautschuk unter den gleichen Bedingungen liefert. Aus dem Destillationsprodukt isolierte er den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der mit Chlorwasserstoff eine Verbindung $C_{10}H_{16}, 2HCl$ gab. Diese besaß den gleichen Schmelzpunkt (46° C) als das Einwirkungsprodukt von Chlorwasserstoff auf Kautschuk. Alle jene Eigenschaften wiesen darauf hin, daß das von ihm erhaltene Polymere des Isoprens mit Kautschuk identisch war. Der entstandene Kautschuk machte 1/3 des eingewandten Isoprens aus, es war jedoch schwer, die letzten Spuren Chlor zu entfernen.

1881 stellte Hofmann[6]) zuerst Polymerisate des Piperylens, einen Homologen des Isoprens, her. Er erhielt durch Einwirkung die Konstitution $CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2$ zu, während Thiele 1901 zeigen konnte, daß es sich um ein Methylbutadien der Formel $CH_2 - CH = CH - CH = CH_2$ handelt. Hofmann bemerkte, daß das Piperylen bei der Destillation Neigung zu Polymerisation besaß. Aehnliche Erscheinungen nahm Schorlemmer[7]) 1882 bei der Herstellung des gleichen Kohlenwasserstoffs wahr.

In seiner Arbeit über das Isopren schrieb Tilden[8]) im Jahre 1882: „Es zeigt zwei Eigenschaften, die es von den Terpenen unterscheiden: 1. die eigentümlichen explosionsartigen Eigenschaften der weißen sirupösen Substanz, die bei seiner Oxydation durch Luft entsteht und 2. die Umwandlung in Kautschuk, die in Gegenwart von chemischen Agentien wie starken wässrigen Salzsäure oder Nitrosychlorid erfolgt. Diese Eigenschaften erwecken praktisches Interesse, da mit Hilfe des Isoprens eine Synthese des Kautschuks verwirklicht werden könnte, falls es gelänge, für diesen Kohlenwasserstoff andere zugängliche Quellen zu finden." 1884 veröffentlichte der gleiche Forscher[9]) eine Arbeit über den pyrogenen Zerfall des Terpentins, er stellte fest, daß Isopren unter den Zerfallprodukten des Terpen

[1]) Vortrag gehalten vor der Society of Chemical Industry am 17. Juni 1912; nach Journ. of Soc. Chem. Ind. 31, S. 616—634 (1912).
[2]) Phil. Trans. 150, S. 225. Proc. Roy. Soc. 10, S. 516.
[3]) Phil. Trans. 150, S. 254. Proc. Roy. Soc. 10, S. 518.
[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 609.
[5]) Bull. Soc. Chim. 24, S. 108 und C. r. 88, S. 1426.
[6]) C. r. 89, S. 361 und 1117.
[7]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 14, S. 665.
[8]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 15, S. 426.
[9]) Chem. News 46, S. 120.
[10]) Journ. Chem. Soc. 45, S. 411.

Digitized by Google

itin ist und auch in Kautschuk umgewandelt werden kann. Ferner bestätigte er die Beobachtungen Bouchardats, daß konzentrierte Salzsäure einen Teil des Isoprens in Kautschuk überführt. Schedler schien diese Umwandlung bei dem flüssigen Polymeren zu erfolgen, das aus Isopren durch den Einfluß von Wärme entsteht. Er wies auch darauf hin, daß auch die Anlagerungen des Isoprens C_5H_8, C_5H_{10}, C_5H_6 ein genau wie diesen mit zu einer Reihe von Terpenen polymerisierten müßten.

Das einzige Polymere des Tilden durch Erhitzen des Isoprens erhalten hatte, wurde später von Lilley auf dem gleichen Wege dargestellt. Er gab dem Verbindung den Namen „Meroprene" und führt an durch Behandlung mit Säuren und anderen Agentien in Kautschuk über. 1887 beobachtete Williams[1]) eine Polymerisation des Isoprens unter dem Einfluß von Licht und 1892 lehrt Coutelier[2]) ein neues Glied der Kautschukreihe, das ein Diisopropenyl (Dipropylen) $CH_2 = C(CH_3)\ C(CH_3) = CH_2$ durch Wärme leicht entsteht. Er prüfte aber das entstandene „Harz" wenig eingehend und begnügte sich mit der Feststellung, daß es sich bezüglich seiner Löslichkeit in Aether, Chloroform und Essigsäure ähnlich frischgefälltem Kautschuk verhält. Zu erwähnen ist ferner, daß 1890 Marsinow[3]) durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Dimethylisopropenylkarbinol $C(CH_3)_2OH\ C(CH_3) = CH_2$ ein oligeres Polymeres des Diisopropenyl erhielt.

Am 18. Mai 1892 hielt Tilden vor der Birmingham Philosophical Society einen Vortrag, in welchem er von Isoprenproben, die er früher hergestellt hatte, folgendes sagte: „Ich war überrascht, nachmehrerem Wochen den Inhalt von Flaschen, der aus von Terpentin gewonnenem Isoprene bestand, dem Aussehen nach vollständig verändert zu finden. An Stelle der kleinen, farblosen Flüssigkeit enthielten sie einen dicken Sirup, in dem feste Massen von gelber Farbe herumschwammen. Die Untersuchung ergab, daß es sich um Kautschuk handelte, der gleich dem natürlichen aus zwei Stoffen zu bestehen scheint, von denen der eine in Benzin und Schwefelkohlenstoff leichter löslich war als der andere. Eine Lösung dieses künstlichen Kautschuks hinterläßt beim Verdunsten einen Rückstand, der in allen Eigenschaften gleich bekanntlich Paraskautschuk ähnelt. Mit Schwefel vulkanisiert liefert dies künstliche Produkt in gleicher Weise wie natürlicher Kautschuk einen zähen elastischen Stoff." 1894 bestätigte Weber[4]) in einem Vortrage die Angaben Tildens.

1899 erhielt Kondakow[5]) durch Behandlung von Pinakonbromid mit alkoholischer Kalilauge Dipropylen und identifizierte es mit Coutelierschen Diisopropenyl

$$CH_3\ C(CH_3)Br\ C(CH_3)Br\ CH_3 \rightarrow CH_2 = C(CH_3)\ C(CH_3) = CH_2 + 2HBr.$$

Gleich Tilden wies auch er darauf hin, daß die anderen Glieder der Divinylreihe ähnliche Polymerisationserscheinungen zeigen müßten, wie das Isopren. Im gleichen Jahre beobachtete auch Moklewsky[6]) schnelle Vorbereitung des reinen aus dem Dibromid hergestellten Isoprens. 1900 unterzog Kondakow[7]) die Wirkung von alkoholischer Kalilauge auf Diisopropenyl einer eingehenden Untersuchung und stellte fest: „daß durch fünfstündiges Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffs mit alkoholischer Kalilauge (1 KOH auf 3 Alkohol) auf 150° C ein Teil desselben polymerisiert wird, während der Rest unverändert bleibt." Das Polymerisationsprodukt ähnelte in seinen Eigenschaften dem Kautschuk oder Polymeren des Styrols. Es besaß lederartige Beschaffenheit, war elastisch und von weißer Farbe, es war löslich in Kohlenwasserstoffen, Aether und Alkohol, dagegen unlöslich in Wasser. 1901 veröffentlichte Kondakow[8]) Einzelheiten über die Polymerisation von Diisopropenyl beim Stehen im Lichte. Das dabei entstandene Produkt besaß ebenfalls große Aehnlichkeit mit Kautschuk, war dagegen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und quoll in Benzin nur auf. Dies veranlaßte Kondakow diese Substanz als ein höheres Polymerisationsprodukt zu betrachten. Im gleichen Jahre zeigte Thiele[9]), daß auch aus Piperylen beim Stehen nur kleine Menge eines kautschukähnlichen Polymeren bildet. Aehnliche Beobachtungen wurden um dieselbe Zeit von Harries[10]) am Dibutylenglycol, von Kleyer[11]) am Phenylbutadien, von Kaufmann[12]) am Cyklopentadien und von Willstätter[13]) am Bromdiolefinen und Cyklooktadien gemacht. Auch andere Forscher stellten gleiche Erscheinungen an den verschiedensten Verbindungen fest, die alle die konjugierte Doppelbindung $C = C\ C = C$ enthielten. Wenn nun auch die entstandenen Polymerisationsprodukte meist unvollständig untersucht wurden, so ist doch ersichtlich, daß sie in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel dem Kautschuk ähnelt. 1906 endlich legte Tilden seine Proben künstlichen Kautschuks der British Association in York vor, die er durch spontane Polymerisation des Isoprens erhalten hatte.

Die bisher dieser Zeit vorliegenden Erfahrungen lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: Es war bekannt, daß einzelnen Verbindungen, die eine konjugierte Doppelbindung $>C=C-C=C<$ enthalten, Neigung zur Polymerisation zeigen. Diese erfolgte in einigen Fällen leichter, in anderen schwierig. Die Polymerisationsprodukte stellten teils eine undefinierte Substanzen, teils wohldefinierten Kautschuk oder harte Harze dar. Ihre Eigenschaften wechselten etwas mit der Polymerisationsmethode und dem Molekulargewicht des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs. Die Methoden bestanden einerseits in der spontanen Polymerisation, andererseits in der Polymerisation unter der Einwirkung von Hitze, Sonnenlicht oder von chemischen Agentien, wie Säuren oder Alkalien.[14])

Die bekannte Wiedergeburt des Kautschuks, die vor 4 oder 5 Jahren eintrat, lenkte die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf die synthetische Herstellung dieses Produktes und die Patentliteratur von 1907 an gibt die besten Aufschlüsse über die gewaltige Arbeit, die seit jener Zeit vorgenommen worden ist.

[1]) Annalen 238, S. 89.
[2]) Ann. Chim. Phys. 26, S. 486.
[3]) Journ. Chem. Soc. Abs. S. 728.
[4]) Chem. News 65, S. 265.
[5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 13, S. 11.
[6]) Journ. Prakt. Chem. (2) 59, S. 399.
[7]) Journ. Russ. Chem. Ges. 30, S. 1085.
[8]) Journ. Prakt. Chem. 62, S. 175.

[1]) Journ. Prakt. Chem. 64, S. 109.
[2]) Annalen 319, S. 226.
[3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 34, S. 303.
[4]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, S. 2650 und 37, S. 2310.
[5]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 33, S. 8151.
[6]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 38, S. 1971 u. 40, S. 957 u. 3994.
[7]) Zu verstehenden Ausführungen bemerkt Dr. Fritz Frank in einem Aufsatz: „Unsere synthetischen Kautschuke" (in der Zeitschrift „Der Treppenplanet", Aug. 1912) folgendes: „Alle diese Arbeiten hatten aber nur rein wissenschaftlichen Bedeutung und keinen den vorstehend genannten Forscher (und anderen hier nicht genannten) ist es gelungen, analogen und reinen Homologen eines nützlichen Kautschukartigen zu erhalten. Infolgedessen erklärte Tilden, ein genialer englischer Forscher, auch gelegentlich der ersten internationalen Kautschukausstellung in London 1908, daß es unbedingt notwendig werden müsse, auf diesem Wege vom Kautschuk zu trennen. Man mußte seinen damaligen Ausführungen recht geben, denn die beiden zu Anfang geschilderten Beobachtungen von ihm selbst und Williams waren von keinem einzigen Forscher und durch keinen einzigen der wiederholten Versuche wieder nachzubilden gewesen. Auch Kondakow, welcher jetzt neuerdings versucht, zuerst nach Tilden wirklich wieder Kautschuk aus Butadien-Kohlenwasserstoffen gemacht zu haben, hat tatsächlich nicht ein kautschukartiges Produkt dargestellt. Nach den Beschreibungen über die von ihm erhaltenen Präparate waren dieselben mindestens noch mit einer niedrigeren Polymerisationsstufe ebenso wie sein eigenes Produkt war schon über die richtige Kautschukstufe hinweg, mit einem großen Molekül vereinigt, sein unreines Produkt wird daher noch in Alkohol löslich und sein besonders aufbereitetes Material in den kautschuklösungsmitteln (Benzin, Benzol usw.) leicht mehr löslich." D. Red.

Digitized by Google

Im Oktober 1908 wurde von A. Harries[1]) ein Verfahren zum Patent angemeldet, nach dem die Polymerisation des Isoprens durch Erhitzen im geschlossenen Rohre allein oder bei Gegenwart von Säuren, Alkalien oder indifferenten Katalysatoren bewirkt wird. Die Temperatur wird vorteilhaft 3 Tage lang auf 100—150° C gehalten. Höhere oder niedrigere Temperaturen verlängern oder verkürzen den Polymerisationsprozeß. Es wird nun kautschukähnliche Masse erhalten[1]). Kurze Zeit danach erwirkten die Elberfelder Farbenfabriken das englische Patent 17734/10 vom September 1911 und das französische Patent 419316, welches dimerisierte Glieder neben langen Ketten von Polymeren bilden. Alle diese hatten die Polymerisation des Isoprens oder seiner Homologen in der Hitze zum Gegenstand. Am 14. Dezember 1909 hat sich (E. Lilley[1]) ein Verfahren schützen, nach welchem durch Erhitzen von Isopren ein öliges Polymeres das Mesopren gebildet wird, das durch Säuren eine Weiterbehandlung erfährt. 1910 fand C. Harries, daß Natrium mit Butadien oder Divinyl, Isopren oder seinen Homologen polymerisierend wirkt, dieses Verfahren wurde 1911 von den Elberfelder Farbenfabriken zum Patent angemeldet. Im Juli 1910 hatte aber bereits F. Matthews und Harriet Christmas Isopren mit Natrium im geschlossenen Rohre erhitzt und fand im August, daß der Inhalt der Röhre fester geworden war und eine ziemlich gute Kautschukqualität darstellte. Im September enthielt die Röhre festere bereits fertigen Kautschuk. Diese Beobachtung wurde am 25. Oktober 1910 zum Patent angemeldet. Der Wert dieser Methode liegt darin, daß die Polymerisation fast quantitativ verläuft und daß keine Nebenreaktionen auftreten; man kann sowohl in der Kälte als in mäßiger Wärme vorgenommen werden und ist durch diese Vorzüge allen andern bisher vorgeschlagenen Verfahren weit überlegen. Im Laufe der Untersuchungen, die von einer Vereinigung von Chemikern und Bakteriologen vorgenommen wurden, die E. H. Strange im Jahre 1908 ins Leben gerufen hatte, stellte es sich heraus, daß durch dieses Natrium Polymerisationsprodukte Butadien (Divinyl oder Erythren), Isopren, Dimethylbutadien und andere ähnlichen Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen praktisch quantitativ in Kautschuk guter Qualität umgewandelt werden können.

Die Konstitution des Isoprens $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ wurde zuerst von Tilden festgestellt und später von Gadzinsky und Kondakow bestätigt. Fast gleichzeitig gelangten auch Ipatiew[1]) und Euler[1]) der Konstitutionsbeweis auf verschiedenen unabhängigen Wegen. Nachdem nun die Formel des Isoprens feststand, konnte an eine Synthese dieser Verbindung und ihrer Homologen gedacht werden. Die ersten Versuche hierzu unternahm von Hofmann (1881), Cannizzaro (1885 bis 1886) und Magnanini, sowie dann von Euler, waren viel zu kompliziert und lieferten bei hohem Aufwande nur sehr geringe Mengen dieser Kohlenwasserstoffe. Ueberzieht man die vorliegende Frage einer eingehenden Betrachtung, so kommt man zu dem Schlusse, daß der geeignetste Weg zur Erzeugung eines wohlfeilen Isoprens die Abbau von Kohlenwasserstoffen ist. Dieser Weg wurde ja auch bereits von Tilden in seiner Arbeit über den pyrogenen Zerfall des Terpentinöls und ähnlich konnten Armstrong, Milne, Pinner und andere die Gegenwart von Erythren und ungesättigten Kohlenwasserstoffen in den Spaltprodukten des Leichtpetroleums nachweisen.

Obgleich nun im Laufe der Zeit der Abbau der Terpene viele Verbesserungen erfahren hat, entschließt sich die bereits erwähnte Vereinigung von Chemikern und Bakteriologen dennoch nach vielen Versuchen von diesem Rohmaterial abzugehen. Erstens sind die Erträge an Isopren, die so erhalten werden, zu gering und es besteht auch bisher keine Aussicht, an wesentlich zu verbessern und immer ist mit Schwierigkeiten, die beim Zerfall des Terpentins auftretenden zahlreichen Nebenprodukten vom Isopren und deren daraus herzustellen Kautschuk zu trennen. Der wesentlichste ist aber der beschränkte Vorrat an Terpentinöl und die dadurch zusammenhängenden starken Preisschwankungen, denen es unterworfen ist. Die Folge davon ist, daß dieses Rohmaterial ein großes Spekulationsobjekt von Anfänglergewinnschätzen darstellt, welche die Gelegenheit nicht unbenutzt vorübergehen lassen würden, wenn die Nachfrage durch die Fabrikation der künstlichen Kautschuke rasch anstiege. Der Import Englands an amerikanischem Terpentin betrug während der letzten 5 Jahre 29000 Tonnen pro Jahr und der Preisschwankungen von 1 Mk. 700 bis 1 Mk. 1400 pro Tonne. Da also aus den angeführten Gründen vom Terpentin abgegangen werden muß, so war man gezwungen, sich nach andern organischen Stoffen umzusehen, die die eingangs erwähnten Nachteile nicht besaßen und von denen angenommen wurde, daß ihr Preis in der Zukunft nicht in viel so die Höhe ging. Es war ja wahrscheinlich, daß die Kautschuk

[1]) Deutsch. Pat. H. 14633, Engl. Pat. 21772/09.

[2]) Hierzu teilt Dr. Fritz Hofmann, Elberfeld, der „Gummiztg." folgendes mit: „Obgleich zu den Ausführungen Prüfers man eigentlich zu sagen wäre möchte, ich mich nur auf eine einfache sachliche Richtigstellung beschränken. Die Harriesschen Anmeldung H. 41843 ist im Mai 1912 vom Deutschen Patentamt definitiv zurückgewiesen worden. Sie enthält weiter die vom Prüfer zitierten Sätze. Jedoch waren diese Angaben in der ursprünglichen deutschen Anmeldung vom Oktober 1908 überhaupt nicht enthalten, ebensowenig wie sie in Hofmanns englischem Patent 21772/09 und in Hofmanns französischem Patent 391795 zu finden sind. In die deutsche Anmeldung H. 11623 ist der von Prüfer angeführte Passus über Polymerisation durch Erhitzen erst nachträglich am 16. Dezember 1910 hineingesetzt worden, also zu einer Zeit, wo bereits durch den Elberfelder Werner Vertrag von Hirzel (12. März 1910) und durch die französ. Anmeldung der Ond. Antline- und Soudinhalte (veröffentlicht im 8. Novemb. 1910) die Wärmepolymerisation nitgemein bekannt gegeben war. Das grundlegende Patent bei Patentamt konnten nur Fr. Bayer & Co. Elberfeld, der zum zweiten Mal die Wärmepolymerisation geschützt wurde beim Kaiserlichen Patentamt schon am 11. Februar 1909 eingereicht." — Prüfer [1]) bemerkt folgendes: „Der deutsche Gelehrte Harries in Kiel hat zuerst eine sehr wertvolle Aufklärung über die Formel des Kautschuks geben können, er charakterisierte den Grundkohlenwasserstoff als Dimethylpentadiolen (Verbindung aus zwei Isoprenmolekülen). Nach seinen Arbeiten mußte es demnach als sicher wahrscheinlich gelten, daß es doch gelingen würde, aus dem Isoprene jener gleichartigen Kohlenwasserstoffe Kautschuk herzustellen. Während Harries noch mit seinen Arbeiten beschäftigt war, hatte sich eine der bedeutendsten chemischen Fabriken, die Elberfelder Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. mit dieser Frage befaßt, man war nicht weit davon entfernt, die Angelegenheit eine wissenschaftliche Basis haben müssen und hatte zunächst rhombisch reines Isoprene auf synthetischem Wege dargestellt. Hofmann hat, zusammen mit Coutelle, in der genannten Fabrik diese Frage geleitet, er verwandte ein relativ geringwertiges Produkt aus der Steinkohlentheer-Destillation, das β-Cresol als Ausgangsmaterial und führte es auf einem komplizierten Wege in das Isoprene über, zu letzterem Zwecke er dann — nach außerordentlich zahlreichen negativen Versuchen — tatsächlich ein Kautschukgegenstück erhalten, welches in 1909 einer unserer Dresdner Kautschukwaren-Fabriken vorlegte und das dortige Kautschukwaren-Werk benutzt wurde. Dieser mit einem Hefe Kautschuk, welches bereits hergestellt wurden ist, wurde dadurch ins Leben gemacht, daß man letzteres längere Zeit hindurch in verschlossenen Röhren dem Licht und später dem Licht und der Wärme aussetzte. Die so erhaltene Produkt verhielt sich nicht nur bei der Verarbeitung wie Kautschuk, sondern es wies auch wissenschaftlich als Kautschuk unzweifelhaft erkennbar. — Dieses Verfahren ist patentiert und es ist der Ausgangspunkt für eine jetzt schon in bedeutendlich große Zahl von Patentanmeldungen und erteilten Patenten in alle Herren Länder geworden, die nun hier erfolgten publizierten Anmeldungen und Erteilungen von Schutzrechten haben nunmehr die Zahl von 130 erreicht."

[1]) Engl. Pat. 29277, 1909.

[1]) Journ. Pract. Chem. 1897, 55.

[2]) Journ. Pract. Chem. 1898, 57, S. 131. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 30, S. 1989 (1898).

Digitized by Google

beim Erscheinen des synthetischen Produktes rasch auf ca. Mk. 2,50—3 für das englische Pfund sinken würde, ein Preis, der den Wildkautschuk zwar unerhalten würde, den Plantagen aber großen Gewinn brächte. Da es nun immer möglich war, daß die Plantagen dadurch in die Lage kämen, den Kautschuk zum Preise von etwa 1 Mk. bis 1,50 auf den Markt zu werfen, so mußten man darauf bedacht sein, einer derartigen Konkurrenz begegnen zu können. Es wäre also nutzlos gewesen, ein Rohmaterial ins Auge zu fassen, das es nicht gestattete, den synthetischen Kautschuk zu etwa Mk. 1 — oder noch weniger herzustellen. Die einzigen Naturprodukte, die diese Bedingungen erfüllen, sind Holz, Stärke oder Zucker, Petroleum und Kohle.

Aus Holz läßt sich Azeton gewinnen und dieses kann mittels bekannter Methoden in Dimethylpropenyl übergeführt werden; die Ausbeuten sind jedoch wie beim Terpenen beschränkt. Aus Kohle lassen sich in beinahe unbegrenzter Menge Benzolkohlenwasserstoffe gewinnen, aber es besteht wenig Wahrscheinlichkeit, daß sich ein zufriedenstellendes Verfahren finden läßt, um Isopren und analoge Kohlenwasserstoffe aus diesem Material oder anderen Destillationsprodukten der Kohle herzustellen. Leuchtpetroleum versprecht mehr Erfolg, da sich sein Vorrat beinahe unbegrenzt ist. Wir führten eine große Anzahl von Versuchen zur Halogenabspaltung von Pentenen und Isopentenen und nachfolgender Abspaltung von Halogenwasserstoffen aus und gelangten zu Resultaten, die dieses, die mit höheren Alkoholen erhalten wurden, sehr ähnlich sind. Diese sollen im folgenden ausführlich durchgesprochen werden. Stärkehaltige Materialien endlich können aus Mais oder Kartoffeln zum Preise von ca. 4 Pfennige pro engl. Pfund verwendet werden. Dies veranlaßte uns, die Gärungsprozesse, die auf Stärke oder Zucker Anwendung finden können, näher ins Auge zu fassen, und so kam es auch, daß unsere erster Versuche mit Milchsäure $CH_3CHOH\cdot COOH$ angestellt wurden, da diese durch Gärung für weniger als ca. 12 Pfennig pro Pfund erhältlich ist.

Die Milchsäure wurde in α-Brompropionester durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und darauffolgende Esterifizierung übergeführt. Das erhaltene Produkt ließ man dann bei Gegenwart von Zink mit Azeton reagieren und gelangte so zum β-Hydro-αββ-Trimethylpropionsäureester $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot COO\cdot Et$. Aus diesem wurde durch Wasserabspaltung αββ-Trimethylacrylsäure $(CH_3)_2C=C(CH_3)\cdot COO\cdot Et$ hergestellt. Nach Verseifung dieses Esters und nachfolgender Einwirkung von Brom wurde αβ-Dibrom-αββ-Trimethylpropionsäure $(CH_3)_2CBr\cdot CBr(CH_3)\cdot COOH$ gewonnen, die durch Behandlung mit bromwasserstoffabspaltenden Mitteln wie Pyridin und durch Abspaltung von Kohlensäure Bromisopren $(CH_3)_2C=CBr\cdot CH_2$ lieferte. Diese Verbindung wurde dann durch Überleiten über erhitztem Natronkalk in ein Gemisch von Dimethylallen $(CH_3)_2C=C=CH_2$ und Isopren $CH_2=C(CH_3)\cdot CH=CH_2$ übergeführt. Isopren entsteht dabei durch intramolekulare Umlagerung in nicht unbeträchtlichem Betrage. Es ist aber sehr zweifelhaft, ob ein derartig komplizierter Prozeß jemals technischen Bedeutung bekommen kann. Die Milchsäure hat aber nicht die genügende Anzahl Kohlenstoffatome, die zur direkten Bildung von Verbindungen mit hängengebliebenem Lückensystem führen könnten, und das Einfügen von Kohlenstoffatomen in Verbindungen erfordert für die Synthese fast immer einen umständlichen Prozeß.

Wir wandten uns aus diesem Grunde den höheren Alkoholen zu, wie sie im Fuselöl vorkommen, die 4 und mehr Kohlenstoffatome enthalten und daher zur Umwandlung in Kohlenwasserstoffe der gewünschten Art geeignet erscheinen. Es gelang uns so dadurch Isopren sehr schnell und reichlich aus Isoamylalkohol herzustellen. Der Amylalkohol wurde aus Handelsfuselöl durch Fraktionieren gewonnen, indem der bei 128—131° übergehende Teil gesammelt wurde. Wir konnten die Literaturangaben bestätigen, daß diese Fraktion aus einer Mischung von annähernd 87% Isoamylalkohol $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ und 13% aktivem Amylalkohol $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2OH$ besteht. Die Umbildung dieser Alkohole in die Chloride erfolgte durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in der Hitze. Das Halogenid wurde mit dem Wasser und unverändertem Alkohol abdestilliert, vom Wasser getrennt und dann durch sorgfältige fraktionierte Destillation frei von Alkohol erhalten. Die für die folgenden Versuchen verwendete Fraktion destillierte bei 97—101° C. — Der nächste Schritt galt der Ueberführung des Isoamylchlorid in ein Dichlorid. Beim Durchleiten von Chlor durch kochendes Isoamylchlorid entstanden größere Mengen höherer Chloride. Es gelang endlich diese Schwierigkeit mit einem von Pim konstruierten Apparate*) zu überwinden. Dieser Apparat leistete bei allen Arbeiten gute Dienste, bis dieses nötig war, die Einwirkung des Chlors oder Brom zu begrenzen. So wurde dann das Isopropyläthylendichlorid $(CH_3)_2CH\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$ (S.P. 142 C°), das Dimethylvinylmethylendichlorid $(CH_3)_2C\cdot CCl\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (S.P. 152—155° C.) und das β-Methyltetramethylendichlorid $CH_3Cl\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (S.P. 170—172° C.) erhalten.

Die Konstitution des bei 142° C. siedenden Dichlorids ergab sich aus der Bildung des Isopropylacetylens, das bei der Erhitzung mit Natronkalk gebildet wurde. Nahezu der entsprechende zweifellos durch intramolekulare Umlagerung etwas Isopren. Das Isopropylacetylen wurde durch Behandlung mit Quecksilberbromid in üblicher Weise identifiziert, wobei Isopropylmethylketon erhalten wurde. Das bei 152—155° C. siedende Dichlorid entsteht unter den angegebenen Chlorierungsbedingungen als Hauptprodukt. Daß es sich um ein 1—3 Dichlorid handelt, ergibt sich sowohl aus dem Siedepunkt als auch aus der Tatsache, daß es beim Ueberleiten über erhitzten Natronkalk fast quantitativ Isopren liefert. Ebenso läßt sich das bei 170—172° C. siedende Dichlorid durch die Behandlung mit Natronkalk in Isopren überführen. Seine Konstitution wurde folgendermaßen ermittelt. Durch Behandlung mit Kaliumazetat und darauffolgende Hydrolyse des Diazetates entsteht Glykol, das bei Behandlung mit Phosphortribromid ein Dibromid gibt. Dieses läßt sich mit Cyankalium und darauffolgender Hydrolyse dann Nitrile in β-Methyladipinsäure umwandeln:

$$Cl\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl \rightarrow CH_3COO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCO\cdot CH_3 \rightarrow Br\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br \rightarrow CN\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN \rightarrow HOOC\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$$

Wie aus dem vorhergehenden ersichtlich ist, liefern also alle drei Dichloride neben geringen Mengen ungesättigten Kohlenwasserstoffen Isopren, wenn ihnen Chlorwasserstoff durch Ueberleiten über erhitztem Natronkalk entzogen wird. Deshalb wurden für die weiteren Versuche das bei 140—180° C. übergehende Gemisch verwendet. Dieses Rohdichlorid wurde über grobem Natronkalk destilliert, der in einer eisernen Röhre im Luftbade auf ca. 470° erhitzt wurde. Die Destillationsprodukte wurden dann in einer gut gekühlten Vorlage gesammelt und darauf durch fraktionierte Destillation in Rohisopren (S.P. 28—36° C.) und höhere, chlorhaltige Produkte zerlegt. Das so gewonnene Isopren betrug nur 40% des theoretisch möglichen Wertes. Zur Polymerisation wurde es mit ca. 3% dünnem Natrium drei in verschlossenen Röhren auf ca. 60° C. während mehrerer Tage erhitzt. Das entstandene dunkelbraune

*) Skizze und Beschreibung in der Originalarbeit.

Produkt wurde mit Azeton behandelt, das den Kautschuk ausfällt. Dieser wird dann noch mit Alkohol gewaschen oder zur Entfernung des Azetons und kleiner Mengen nicht polymerisierter Kohlenwasserstoffe mit Dampf behandelt.

So ermutigend sich diese Methode nun auch so stand doch einer industriellen Ausnutzung dieses eine große Schwierigkeit entgegen, die in der geringen Produktion und daher dem hohen Preise des Fuselöls bestand. Die Weltproduktion beträgt nur ca. 3500 Tonnen pro Jahr und da sich die Nachfrage nach diesem Material stark vergrößert hat, so stieg der Preis in den letzten 5 Jahren auf etwa Mk. 2800 pro Tonne. Um diese Schwierigkeiten zu beheben, wendete man sich an Prof. Fernbach von Pasteurschule leitet in Paris, um ein einem Gärungsprozeß zu gelangen, der Fuselöl in größeren Quantitäten liefert, als die gewöhnliche alkoholische Gärung. Wie Ehrlich zeigen konnte [1]) lassen sich bei der Gärung größere Erträge an höheren Alkoholen erzielen, wenn man einstickstoffhaltige Substanzen wie Leucin oder andere Aminosäuren zusetzt. Fernbach gelang es diese auch, einen Gärungsprozeß aufzufinden, der zu großen Hoffnungen berechtigt [2]). Das Ausgangsmaterial ist Stärke, die in nach dem eingeleiteten Prozesse in Aceton und Fuselöl verwandelt wird. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen sehr gut und die Produkte sind frei von Aethylalkohol. Stärke kostet ca. 200 Mk. pro Tonne und der Prozeß selbst verursacht wenig Kosten. Aceton wird in großen Mengen in der Sprengstofftechnik und zur Herstellung vieler anderer Produkte gebraucht und das Angebot steht hinter der Nachfrage zurück. Es wurde daher Isopropylalkohol durch Hydrierung und nachfolgende Zersetzung des Kalziumsalzes gewonnen und die Hälfte zur etwa 10% Aceton liefert, so weit das Angebot notwendigerweise begrenzt. Der Preis pro Tonne beträgt zeitweise 1800 Mk. Der Preis des nach dem Fernbachschen Verfahren erzeugten Azetons wird aber 800—900 Mark pro Tonne nicht übersteigen. – Das nach dem zweiten Gärungsprozeß erhaltene Fuselöl wechselt zwar etwas in seiner Zusammensetzung, enthält aber immer einen hohen Prozentsatz an normalem Butylalkohol, der bisher sehr schwierig erhältlich war. Butylalkohol wird also in Zukunft in jeder Quantität bereitzuhalten sein und wird sich im Preise auf ca. 500—900 Mark pro Tonne zu nehmen kommen. Vorgenommene Versuche haben auch gezeigt, daß der Butylalkohol für die meisten Fabrikationszwecke zum mindesten gut und in einigen Fällen sogar viel besser ist als das gewöhnliche Fuselöl. Er wird also bald die Stelle des kostspieligen Isoamylalkohols einnehmen. Ebenso besitzt der Butylalkohol für die Synthese des Kautschuks große Wichtigkeit. Wie Harries [3]) gezeigt hat, entsteht zwar durch Polymerisation von Isopren vorzüglicher Kautschuk, jedoch besitzt der durch Polymerisation des niederen Homologen den Isopren, des Butadien oder Divinyl erhaltene noch weit besseren Qualität. Die Beziehungen von Butadien zu Butylalkohol sind aber dieselben wie die von Isopren und Isoamylalkohol:

$$CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ OH \rightarrow CH_2 = CH\ CH = CH_2$$
$$CH_3\ CH(CH_3)CH_2\ CH_2OH \rightarrow CH_2 = C(CH_3)\ CH = CH_2.$$

Wir haben nach diesem Weg verfolgt und sind zu vielversprechenden Ergebnissen gelangt.

Butylalkohol wurde in gewöhnlicher Weise mit Salzsäure in Butylchlorid umgewandelt, dieses wurde dann im Apparat von Pirn weiter chloriert. Es stellte sich heraus, daß den so erhaltenen Produkt fast vollständig aus den Dichlorderivaten des Butans bestand. Die fraktionierte Destillation ergab 1,2 Dichlorbutan $CH_3\ CH_2\ CHCl\ CH_2Cl$ (S. P. 125° C.), 1,3 Dichlorbutan $CH_3\ CHCl - CH_2\ CH_2Cl$ (S. P. 137° C.) und ein höher siedendes Dichlorid, wahrscheinlich dem 1,4 Isomere $CH_2Cl\ CH_2\ CH_2\ CH_2Cl$ ist. Werden diese Dichloride über erhitztes Natronkalk geleitet, so geben sie alle drei Butadiene $CH_2 = CH\ CH = CH_2$. Für die Praxis ist es also zwecklos, eine Trennung vorzunehmen und man leitet die gemischten Rohdichloride direkt über erhitzten Kalk. So scheint die Annahme berechtigt, daß dieses Verfahren nach sorgfältiger Bearbeitung eine wohlfeile Quelle für Butadiene und Butadienkautschuk darstellen wird. Die Bildung des Butadiens aus 1,3 Dichlorbutan $CH_2\ CH_2\ CHCl\ CH_2Cl$ nötigt zu der Annahme, daß während der Entfernung des Chlorwasserstoffs eine intramolekulare Umlagerung stattfindet, die normalerweise nur aus dem 1,3 und 1,4 Isomeren den Butadien entstehen kann.

Zur Erlangung des wertvollen 1,3 Dichlorides wurde noch ein anderes Verfahren ausgearbeitet. Es ist bekannt, daß Aldehyd bei der Behandlung mit verdünntem Kaliumkarbonat Aldol liefert $CH_3\ CHOH\ CH_2C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ und daß dieses durch Einwirkung von neutralen Reduktionsmitteln oder auf elektrolytischem Wege, wie wir vor kurzem feststellen konnten, zu 1,3 Butylenglykol $CH_3\ CHOH\ CH_2\ CH_2OH$ reduziert wird. Dieses kann durch Salzsäure in das 1,3 Dichlorbutan verwandelt werden und dieses gibt beim Ueberleiten über erhitztem Natronkalk Butadien. Auch dieser Prozeß wird eine billige Quelle für Butadienkautschuk geben, da die erforderlichen Materialien in jeder Quantität erhältlich und billig sind.

Wir haben also drei Wege gefunden, um synthetischen Kautschuk herzustellen: 1. Die Erzeugung von Isoprene aus Amylalkohol und seine Polymerisation. Das Erfolgen dieses Verfahrens wird davon abhängen, ob ausgebaut, ein wohlfeiles Herstellungsverfahren für Amylalkohol aufzufinden. 2. Die Umwandlung von Butylalkohol, der billig nach der Fernbachschen Methode erhältlich ist, in Butadien und 3. die Umwandlung von Aldehyd über Aldol in Butadien. Die Polymerisation des Butadiens wird sodann mittels Natrium nach Matthews vorgenommen.

[1]) D. R.-P. 177 174.

[2]) Leider liegt über die Fernbachsche Arbeit noch keine wissenschaftliche oder auch nur exakte technische Publikation vor. Die Red.

[3]) Annalen 383, S. 213 1911.

Die Nitro-Kunstseide.

Von Ingenieur-Chemiker W. Mittenhuber.

(Fortsetzung.)

6. Das Denitrieren. Unter Denitrieren versteht man Entstickstoffen, das heißt eine Nitrozellulose durch chemische Einwirkung in Zellulose umsetzen. Natürlich kann in der Praxis eine Nitrozellulose nicht vollkommen denitriert werden, die geringsten Spuren von Stickstoff beeinflussen die Seide durchaus nicht, man denitriert gewöhnlich bis zu 0,05% Rohstickstoffgehalt. Mit dieser bestimmten Zahl will ich gesagt haben, daß eine weitere Denitrierung die Nitrozellulose schon teilweise zersetzen und dadurch die Haltbarkeit der Seide stark herabsetzen würde.

Digitized by Google

Das Denitrieren ist meiner Ansicht nach eine noch viel komplizierteren Operation als das Nitrieren, denn ein verpaßtes Moment macht die ganze Charge vollkommen unbrauchbar, während eine zu hoch oder zu niedrig nitrierte Wolle immerhin verwendet werden kann, wenngleich es auch auf Kosten der Lösungsmittel geht. Ist die Maximal- oder Minimalgrenze einmal überstiegen, dann kann die Nitrozellulose als Kollodium in einer anderen Fabrikation immer noch Verwendung finden.

Die Qualität der Seide ist abhängig vom Denitrieren, ebenso die Stabilität, denn das Kunstprodukt soll nicht nur ein Scheinprodukt sein, sondern die Naturseide nach Möglichkeit ersetzen. Glanz und Haltbarkeit müssen so kombiniert sein, daß eine Eigenschaft die andere nicht vernichtet.

Leider kommen auf den Markt auch Seiden, die sehr wenig haltbar sind und Feuchtigkeit überhaupt nicht vertragen können.

Beim Denitrierprozeß müssen folgende sehr wichtige Punkte Berücksichtigung finden.

a) Schon beim Verspinnen muß auf Gleichmäßigkeit des Fadens geachtet werden, ferner beim Nitrieren auf den immer gleichen Stickstoffgehalt der Nitrozellulose. b) Der Wassergehalt darf enge Grenzen nicht überschreiten. c) Beim Denitrieren selbst muß immer eine bestimmte Menge von Bad auf 1 kg Seide verwendet werden. d) Die Zusammensetzung der Denitriersäure muß immer die gleiche sein. e) Gleiche Anfangs- und gleiche Endtemperaturen müssen eingehalten werden. f) Die Zeitdauer der Einwirkung der Denitrierlauge auf die Faser muß gleichmäßig eingehalten werden.

Zu diesen besonders wichtigen Beobachtungen im allgemeinen kommen natürlich noch viel andere ebenso wichtige Punkte im einzelnen, die sich erst im Verlaufe des Prozesses herausstellen und im geeigneten Moment nicht außer acht gelassen werden dürfen, hinzu.

Was nun die Apparatur anbelangt, so verwendet man große Ton- oder Holzgefäße, und die Seide wird auf aus Glassteugen gebogenen Haken in die Lauge gehängt. Zum Erwärmen der Lauge dienen Heizschlangen mit gut regulierbaren Ventilen.

Aus der Hand von sehr vielen Versuchen kann ich wohl mit Sicherheit behaupten, daß eine gleichmäßige Bewegung der Seidensträhne in der Lauge ein gutes Verlaufen der Denitrierung bedingen. Am gleichmäßigsten wurde die Seide denitriert, wenn das Stauchen mit größter Sorgfalt vermieden wurde, da die Seide im nassen Zustande schon zart und für sich empfindlich ist.

Auch ist nach meinen Beobachtungen die Art der Bewegung nicht willkürlich. Ich will schon an dieser Stelle einen kurzen Bericht meiner Beobachtungen geben.

Meine Versuche führte ich in einem großen Glaskasten aus, etwa 65 Liter Flüssigkeit fassend, dadurch hatte ich die Möglichkeit, die Bewegung zu studieren.

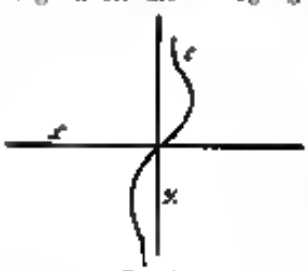


Fig. 6.

Um mich einer bestimmten Ausdrucksweise zu bedienen, nehme ich mathematische Größen an. Die Bewegung würde zeichnerisch dargestellt, wie in Figur 5, eine mathematische Kurve dritter Ordnung sein, das heißt, sie hat einen unpaaren Zug, Serpentine, mit einer Asymptote und drei reellen Wendepunkten, sie kann außerdem noch ein Oval besitzen, also einen paaren Zug, der ganz im Endlichen liegt oder die unendlich ferne Gerade berührt oder zwei Asymptoten hat. Die Grundkurve würde c sein, natürlich muß man sie sich geschlossen denken. Eine solche Bewegung halte ich als für die geeignetste, da erstens eine dieser Kurve ähnliche Bewegung leicht erzeugt werden kann. Ferner werden durch diese Bewegungsart alle aktiven Moleküle der Denitrierlauge mit bewegt. Ich beobachtete neun verschiedene Strömungen, die immer gleiche Arbeit verrichten, nämlich die denkbar größte Möglichkeit von homogener Arbeitsleistung. Ich werde in einer anderen Abhandlung speziell auf diesen Fall zurückkommen. Bei meinen Versuchen behielt ich immer folgende Momente im Auge: 1. Denkbar gleichmäßigste Arbeitsleistung. 2. Denkbar gleichmäßigste aktive chemische Reaktion. Dieses kann nicht stattfinden, wenn die Langen gar nicht oder nur lokal bewegt werden. Bei einer Arbeit in der die eben erwähnten Punkte strikt innegehalten werden können, würde der Schwefel auch nicht ausfallen und die Seide verunreinigen.

In einer Patentschrift D. R. P. 232 373 (15. III. 1910) nimmt Alexander Bernstein schon Rücksicht auf die Bewegung der Seidensträhne im Denitrierbad. Der Erfinder hat einen Apparat konstruiert, der dadurch gekennzeichnet wird, daß eine feste Walze und ein bewegliches Walzenpaar, das in einem Pendel derartig gelagert ist, daß beide Walzen bei einer Bewegungsrichtung des Pendels die Strähne erfassen und über die festgelagerte Walze ziehen und bei der anderen Bewegungsrichtung die Strähne freigeben. Ich möchte an dieser Stelle bemerken, daß es bei mir nur auf eine bestimmte Art der Bewegung ankommt, worauf ich auch den Schwerpunkt legen will.

Als Denitrierbader verwendet man Kalium- oder Natriumsulfhydrat mit noch verschiedenen Zusätzen. Auch hierin habe ich an der Hand von verschiedenen Versuchen die Beobachtung gemacht, daß eine Kaliumsulfhydratlösung nicht immer homogen bleibt, sondern bei gewissen Temperaturen — ich bezeichne diese als kritische Temperaturen der Kaliumsulfhydratlauge — während des Prozesses zersetzt werden. Nach Überwindung eines solchen Momentes ist die $-ONO_2$-Gruppe schon teilweise oxydiert. Jede Oxydation im Prozeß ist schädlich für die Seide.

Ein Fachmann, der sich mit diesem Prozeß näher befaßt hat, wird wohl wissen, daß dabei eine Oxydation der Zellulose eintritt, und zwar wirkt als Oxydationsmittel die $-ONO_2$ Gruppe größtenteils schon selbst. Wie ich oben sagte, wird die Oxydation besonders begünstigt durch vorherige Oxydation der $-ONO_2$ Gruppe.

In einem amerik. und franz. Verfahren von H. D. Turgend (amerik. Patent 508164, franz. Patent 387591) wird zur Vermeidung von Fleckenbildung, welche durch Abscheidung von Schwefel verursacht wird, empfohlen, gleichzeitig ein Metallsulfid, z. B. Silbersulfid und Ammoniumhydrosulfid anzuwenden. Das Silbersulfid wird zu 2 g im Liter im Ammoniumsulfid gelöst und die Nitrozellulose in dieser Lösung bei 60° C denitriert. Die etwa eingetretene Färbung soll durch ein Bleichmittel, z. B. Wasserstoffsuperoxyd beseitigt werden. Statt Silbersulfid kann man auch ein anderes in Ammoniumhydrosulfid lösliches Metallsulfid anwenden. In einem anderen Verfahren von der Compagnie de la Soie de Beaulieu in Beaulieu wird in den Patenten D. R. P. 217168, 1907, österreichisches Patent 42740, französisches Patent 378143, britisches Patent 17460, 1907 (H. Dromanti) ein Verfahren und Vorrichtung zum Denitrieren der

Digitized by Google

Kunstseide dadurch gekennzeichnet, daß die Nitrozellulose in ungezwirntem Zustande, also ein Garnstrang, nachdem sie zuvor von der anhaftenden Lauge befreit wird, noch auf den Spulen dem Denitrierungsprozeß unterworfen wird. Der Erfinder stellt einen zweckmäßigen Apparat her, der noch den Vorteil zu haben scheint, daß man den ganzen Vorgang durch eine Glasschaube verfolgen kann. Ferner bemerkt der Erfinder, die Denitration sei eine vollkommenere, da die ungezwirnten Fäden durchlässiger seien.

Meiner Annahme nach kann eine Seide, auf Spulen gewickelt, weniger vollkommen denitrieren, da sie doch immerhin in einer Schicht von 1,5—2,00 cm Stärke aufliegt, als solche die Freihängend und der Länge von einer Seitenzugänglich ist.

Die Zersetzung des Kalziumsulfhydrates tritt bei 30 bis 32° C ein, und eine indirekte Oxydation findet neuerdings statt. Das Natriumsulfhydrat ist in dieser Beziehung bestimmtgut. Das bei dem Denitrierprozeß immer auftretende Ammoniak setzt schon ohne eine einen Teil der Zellulose in Oxyzellulose um, und macht so dann den Faden benötigt unglaubhaftig. Dieselben Nachteile treten auf, wenn die Seide zu lange in den Bädern verweilt. Als letzter Punkt muß berücksichtigt werden, daß die Zellulose nicht mehr Oxynitrozellulose oder Hydronitrozellulose ist, bevor sie überhaupt in das Denitrierbad gelangt.

Die Beendigung einer Denitrierung wird in der Praxis durch erneutes Tränken mit Jodlösung festgestellt. Allerdings muß hierbei berücksichtigt werden, daß die Differenz zu Schwefelwasserstoffgehalt der Anfangs- und Endbäder durch sehr viele Versuche vom Chemiker festgestellt werden muß, was immerhin sehr schwierig ist, um einigermaßen betriebssicheren Resultate zu erzielen. Auf Grund solcher Untersuchungen kann man dann berechnen, wieviel cm³ Jodlösung die Endreaktion anzeigen. Man stellt die Jodlösung entsprechend verdünnt in den Betrieb ein und ordnet dem Arbeiter an, so und soviel cm³ verbrauchen zu dürfen. Ich muß hier noch bemerken, daß diese Betriebsuntersuchung durchaus nicht einwandfrei ist, da der Schwefelwasserstoff leicht ausdunstet und die Menge der Ausdunstung von der Temperatur im Denitrierprozesse selbst sowie dem Luftdruck abhängig ist.

So ist es mir selbst schon passiert, daß durch Titration mit Jodlösung ein schemaberer Endpunkt des Prozesses festgestellt wurde, wo er aber vor der üblichen Zeitdauer lag, also ich zu wenig denitriert hatte. In manchen Betrieben wird eine doppelte Kontrolle vorgenommen und zwar die oben erwähnte und die Benutzung des Polarisationsmikroskopes, jedoch verwerfe ich diese Methode vollkommen, da sie noch viel ungenauere Resultate anzeigt und ferner ein gesundheitsschädliches Arbeiten ausführen muß. Bei diesen Bedingungen muß man schon viel Kosten der Festigkeit erbringen, und läßt man um sicher zu gehen die Seide einige Minuten länger im Bade, nachdem schon der Endpunkt der Reaktion durch Jodlösung festgestellt wurde. Eine zu kurz denitrierte Seide läßt sich schlecht nachfärben und verarbeiten.

Wie ich schon oben erwähnte, setzt man dem Lösungsmittel von Nitrozellulose Oelsäure oder Harze zu. Ich bin der Ansicht, daß dieser Zusatz vollkommen zwecklos ist, ja sogar schädigend wirken kann, da die Titration mit Jodlösung dadurch stark beeinflußt wird.

Ein gut zusammengestelltes Denitrierbad wird nicht über 40° C erwärmt. Wenn die Nitrozellulosen noch wenig stickstoffhaltig sind, was dadurch bewirkt wird, daß man dem Lösungsmittel wenig Säure zusetzt, so wird der Denitrierprozeß gut eingeleitet, weil der Schwefelwasserstoff dann besser entweichen kann. Zu kontinuierlichen Bädern bewirken einen Zusatz vertikaler Schwefelsäure, ohne man überhaupt nicht mehr entfernen kann. Die Denitration in einem guten, sehr verdünnten Bade erfolgt in 1,5—2 Stunden. Im D. R. P. 217 118 vom 31. 7. 1907 wird ein Verfahren und Vorrichtung zum Denitrieren von Kunstseide dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden vor dem Zwirnen denitriert werden. Der Erfinder beschreibt in seiner Patentschrift einen dazu konstruierten Apparat.

Die Sonnen-ganz Elektroindustrielle A.-G. in Sarajevo imprägniert nach dem Denitrieren mit Aluminiumchlorid, um angeblich die Festigkeit zu erhöhen (Französisches Patent 369 170 vom 23. 8. 06).

Zum Schluß geben ich noch einige Handversuche an. Eine kleine Menge denitrierte Seide wird entzündet und soll unglaublich viel Rückstand nach dem Abbrennen hinterlassen.

Betriebskontrolluntersuchungen haben folgende Resultate ergeben:

	Charge I	II	III	
No. x	0,040 %	0,042 %	0,053 %	N
No. y	0,051 %	0,047 %	0,049 %	

Bleichen der Seide. Die so denitrierte Seide hat ein vollkommenen schmutziges graugrünen Aussehen und muß daher erst gebleicht werden, bevor sie auf den Markt kommt.

Zum Bleichen der Kunstseide finden sehr dieselben Mittel Verwendung, die eine bleichende Wirkung auf die Baumwollfaser ausüben. Natürlich muß hier mit entsprechend verdünnten Bleichlösungen gearbeitet werden, da die Struktur der Kunstseide um vieles zarter ist und in konzentrierte Bleichlösungen die Faser in Oxy- oder Hydrozellulose umsetzen würden. Man bleicht mit Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Natriumperborat und zuletzt auf elektrolytischem Wege.

Das Bleichen mit Chlorkalk findet fast überhaupt keine Anwendung mehr, denn Chlorkalk greift die Faser zu sehr an, aber das ist auch nicht der Hauptgrund, denn man könnte die Chlorkalklösung mit kaustischer Soda abstumpfen und dadurch die Chlorkalklösung mehr oder weniger unschädlich machen. Der größte Nachteil bei diesem Bleichen ist, daß die Seide spätter nachgilbt, was darauf zurückzuführen ist, daß das Chlor sehr stark an der Faser haftet und dadurch Oxyzellulosen gebildet werden.

Anders verhält es sich nun mit Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd und Natriumperborat. Diese Stoffe geben die Seide am wenigsten an und leihen vor allem eine schöne weiße Seide, welche auch durch langes Liegen nicht nachgibt.

Zwar auch diese Bleichverfahren müssen dem weit rationelleren und intensiveren elektrolytischen Verfahren den Platz einräumen. —

(Schluß folgt.)

Digitized by Google

Referate.

F. Klete: Beiträge zur Kenntnis der acetolytischen Abbaus der Zellulose. (Zeitschrift f. angew. Chemie 1912, S. 1409.)

Klete hat schon früher (Zeitschrift f. angew. Chemie 1911, S. 1125) eine kurze Mitteilung über verbesserte Methoden zur Darstellung von Zellulosetetraacetat und Zellulosedextrinacetaten gemacht. Über diese und weitere Studien wird zusammenhängend berichtet. Das Zellulosetetraacetat wurde zuerst von Franchimont dargestellt, der es für einfach acetyliertes Triglucose hielt. Es enthält etwa 33% Acetyl vom Gewicht der angewandten Zellulose. Sirup erhielt 25 bis 30 Ausbeute. Es übergießt 7 g in kleine Stücke zerrissenes Filterpapier mit 20 ccm Essigsäureanhydrid, schüttelt gut durch und gibt ein mit 70° C. oder auch auf niedrigere Temperatur abgekühltes Gemisch aus 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Essigsäureanhydrid auf (1 mal 1 Liter). Die kräftig umgeschüttelte Mischung schaut sich und nach einigen Minuten liegt auch das Papier auf. Die nötigenfalls klare Lösung wird in 1 bis 1 Wasser gegossen, filtriert, mit Wasser ausgewaschen und mit 65%igem Alkohol umkristallisiert. Das erhaltene Produkt ordnet sich Skraup als Zellobiosetraacetat. Magnesium übergießt 15 g in kleine Stücke zerrissenes Filterpapier mit etwa 60 ccm 12—15° C. abgekühltem Gemisch aus 40 ccm Essigsäureanhydrid und 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure, bis die Masse flüssig geworden ist, erhitzt rasch auf 100° C. und gießt dann in 1 Liter destilliertes Wasser. Die unter dem Zellobiosetraacetat entstehenden Produkte der Acetolyse konnten bisher nur schwer und nicht quantitativ hergestellt werden. Schlemann hat sich mit der Darstellung und der Untersuchung dieser Zwischenprodukte beschäftigt. Bei der Acetolyse der Zellulose zeigt sich eine Änderung der spezifischen Drehung der entstandenen Substanzen nach einer Richtung und ein mit der Stärke der Acetolyse fortschreitendes Steigen des Essigsäuregehalts. Die Zellulose liefert bei der Acetolyse neben Zellobiosetraacetat wahrscheinlich auch Acetate anderer Dinosen. Schlemann fand, daß die Acetolyse der Zellulose nach Skraup und Magnesium unbeschädigend verläuft und die Zwischenprodukte schwer zu lassen sind. Klete führt die Ursache der entdeckten Vorgänge der Acetolyse in der hohen Acetylierungstemperatur und den hohen Säurekonzentrationen, namentlich dem hohen Schwefelsäuregehalt des Säuregemisches. Bei konstanten Acetylierungsgemische von 50 g, welche Essigsäureanhydrid und 10, 13, 8 und 5% Schwefelsäure enthielten. Die Temperatur wird unter 35° C. gehalten. Man trägt die trockene Zellulose (10 g) in das eiskalte Acetylierungsgemisch ein. Das Gerühl entsteht je nach dem Grade der Kühlung nach 2—4 Tagen zu einem Kristallbrei. Nach einer bestimmten Zeit (7 und 15 Tage) wird, um eine flockige Fällung zu erhalten, mit Eisessig verdünnt und in etwa 1 Liter Wasser gegossen. Das abgemagte und getrocknete Rohacetat wurde aus dem 30fachen Menge 96%igem Alkohol umkristallisiert. Bei Anwendung von wenigen Schwefelsäure erhält man eine geringe Rohausbeute, aber mehr Zwischenprodukte und wenigen Zellobiosetraacetat als bei der Acetylierung mit mehr Schwefelsäure. Die Rohacetate enthalten außer dem Zellobiosetraacetat noch erhebliche Mengen fremder Acetate, welche vom Teil wasserlöslich sind. Durch Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol wird das Zellobiosetraacetat erhalten, die fremden Acetate bleiben in der Mutterlauge. Die verbleibenden Acetate können durch fraktionierte Kristallisation oder durch Auskochen der eingedampften Mutterlaugen mit Wasser von einander getrennt werden. Der Schmelzpunkt ist bei allen Acetaten sehr Ausnahme der Zellobiosetraacetate sehr unscharf. Der Wassergehalt der hochschmelzenden Acetate läßt sich durch dreistündiges Trocknen bei 110—115° C. bestimmen. Alle Acetate können auch im Vakuum über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Die Zellobiosetraacetate und Zellulosedextrinacetate enthalten lufttrocken 1,5—3,5% Wasser. Zellulosetetraacetat gibt bei Temperaturen bis 125° C. oder bei 100° C. im Vakuum bis 0,35% bei gewöhnlicher Temperatur dagegen kein Wasser ab. Das spezifische Drehungsvermögen konnte in 0,5—2%iger wässriger Chloroformlösung der Acetate bestimmt werden. Der Essigsäuregehalt wurde ermittelt durch Lösen der Acetate in 60 volumprozentigem Schwefelsäure, wenn 24 Stunden erforderlich sind, Verdünnen mit Wasser und Titrieren des im Dampfstrom übergegangenen Destillats mit $\frac{n}{10}$ normal Barytwasser. Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens und der Wasserlöslichkeit der freien Dextrine müssen die Acetate mit $\frac{n}{10}$ normal alkoholischer Natronlauge verseift werden. Zellobiosetraacetat ist in 6—8 Stunden völlig verseift. Die Verseifung der Dextrinacetate erfolgte in großem Alkaliüberschuß in 10—12 Stunden. Der durch Zurücktitrieren mit $\frac{n}{10}$ normal Säure gefundene Essigsäuregehalt ist um 1—3% höher als der bei den Destillationsprobe gefundene. Die Wasserlöslichkeit der freien Dextrine wurde aus dem unlöslichen Verseifungsrückstand und dann aus dem Essigsäuregehalt berechneten Kohlenhydratgehalt ermittelt. Zur Bestimmung des Kupferwerts nach Schmidt wurde entweder die alkoholische Dextrinverseifungsflüssigkeit oder der ölige Rückstand oder das Filtrat benutzt. Die Kupferzahlen wurden auf die theoretischen Kohlenhydrate der Flüssigkeiten bezogen und durch Abzug der Hydratkupfer korrigiert. Die wasserlöslichen Dextrine wurden dem Verseifen mit alkoholischer Natron im Gemenge mit Salzsäure erhalten. Behufs Verseifung schüttelt man daher besser mit Barytwasser, fällt den Baryt aus und dampft im Vakuum ein.

Klete hat 14 g Wolle mit einem Gemisch aus 46 g Essigsäureanhydrid und 4 g Schwefelsäure (100%) 14 Tage stehen lassen. Das Produkt wurde mit Wasser gefällt und ausgewaschen. Es enthielt außer Zellobiosetraacetat 45% Fremde Acetate. Aus dem Rohacetat wurden durch fraktionierte Kristallisation aus 96%igem Alkohol verschiedene Dextrinacetate erhalten.

Fraktion Nr.	Schmelzpunkt	Ausbeute	Essigsäuregehalt	$(\alpha)_D$ 20 in Chloroform
I	108—114	13		+ 11,3
II	85—104	8	42,9	+ 20,4
III	45—103	10		+ 19,4
IV	6—83	7		+ 27,2
V	etwa 50	10	46,4	+ 34,3
VI (Zellulosetetraacetat)	222	44	39,4	+ 41,7

Gemäß Spalte 3 sind etwa 70% der angewandten Zellulose in Form von Acetaten erhalten. Wird die Acetylierungsgemisch aus 14% Schwefelsäure und 82% Essigsäureanhydrid angewendet, so werden über 40% der Zellulose in wasserlöslichen Stoffe umgewandelt. Zur Isolierung dieser Stoffe wurde die freie Schwefelsäure mit Bariumcarbonat neutralisiert, die überschüssige Baryt genau ausgefällt und der Filtrat erst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum bei 40° C. eingedampft. Das erhaltene hygroskopische Glas ist in absolutem Alkohol, Ether, in Chloroform und Äther unlöslich. Es dann durch Fällung der Lösung in viel Alkohol gereinigt werden. Bestehl das Acetylierungsgemisch aus gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und Eisessig und 4,5% Schwefelsäure, erhält man bei Zimmertemperatur und gleich der Chemisch nach 6—10 Std. in wenigen Kohlehydrate Zellulose-Acetrauhfate enthalten. Verwendet man 1,2% Schwefelsäure, so ist das erhaltene Acetat in Alkohol unlöslich. Die Acetate sind in Chloroform löslich und können durch Fällung mit Äther gereinigt werden. Aus dem mit 2,5% Schwefelsäure hergestellten Acetat konnten durch fraktionierte Kristallisation aus 96%igem Alkohol dann durch Auskochen mit Wasser Dextrinacetate isoliert werden. Nach den vorstehenden Versuchen entstehen im ersten Stadium der Reaktion Schwefelsäure-Essigsäureester die Zellulose, die je nach dem Gehalt an Schwefelsäure wasserlöslich oder alkoholunlöslich sind und durch Äther oder Chloroform aus der alkoholischen Lösung gefällt werden können. Mit fortschreitender Acetylierung wird die Schwefelsäure abgespalten und es entstehen etwa nach 72 Std. Zellobiosetraacetat und Zellulosedextrinacetate. Bei weiterer Acetolyse von Zellobiosetraacetat und Zellulosedextrinacetat entstehen neben Zellobiosetraacetat wasserlösliche Produkte aus Zellulosedextrinacetaten (den vor Trocknen verdampften alkoholischen Mutterlaugen normalerweise entstehen nur wasserlösliche Produkte). Klete betrachtet es als erwiesen, daß mindestens ein Drittel der Monosen der Zellulose paarweise nach Art der Zellobiose verknüpft ist. Die aus der alkoholischen Mutterlauge durch fraktionierte Kristallisation erhaltenen Dextrinacetate (spezifische Drehung etwa + 41 bis etwa + 46°) sind Zwischenprodukte des Abbaues der Zellulose auf dem Wege zur Zellobiose. Die wasserlöslichen Produkte sind wahrscheinlich Endwelsäure-Essigsäureester der Zellobiose, d-Glucose und andere Bestandteile der Zellulose. Klete nimmt an, daß die Hydrolyse, die an sich unbeträchtlich gering ist, in Form geringerer Geschwindigkeit erfolgt als die Acetylierung und daß die völlige Acetylierung eine weitere Hydrolyse bedeutend erschwert. Fiml

H. Oda und T. Katayama: Vergleichende Acetylierung von Zellulose, Hydrozellulose und alkalisierter Zellulose. (Zeitschrift für ang. Chemie 1912, S. 1467.)

Verfasser haben vergleichende Acetylierungen von Zellulose, Hydrozellulose und alkalisierter Zellulose mittels Chlorzink und Schwefelsäure ausgeführt und die entstandenen Acetate auf Löslichkeit in Alkohol, Aceton, Chloroform, Lösungsvermögen und Essigsäuregehalt untersucht. Sie verwendete Wolle. Hydrozellulose nach Gilson wurde durch Trinken von Wolle mit 3%iger Schwefelsäure, Abpressen auf das doppelte Gewicht, Trocknen an der Luft, Erhitzen in verschlossener Flasche auf 70° C. und Auswaschen mit Wasser dargestellt. Ferner alkalisierte Zellulose erhalten durch 48 bzw. 72stündiges Erhitzen von Zellulose mit 25%iger Natronlauge. Zur Acetylierung mit Chlorzink wurde das 4 g Zellulose mit einem Gemisch aus 24 ccm Eisessig, 24 ccm Essigsäureanhydrid und 2,5 g Chlorzink bei 70° C. behandelt, die Acetate in Wasser gegossen, verkleistert und mit Wasser ausgewaschen. Die Triacetate waren in Alkohol fast unlöslich. Bei längerer Einwirkung der Acetylierungsgemische stieg die Löslichkeit in Chloroform und folgt die Löslichkeit in Aceton.

Digitized by Google

	Löslichkeit in Chloroform bei einer Einwirkungsdauer des Acetylierungsgemisches von				Löslichkeit in Aceton bei einer Einwirkungsdauer des Acetylierungsgemisches von			
	2 Std.	4 Std.	20 Std.	14 Std.	2 Std.	4 Std.	24 Std.	65 Std.
	%	%	%	%	%	%	%	%
Watte			49,1	74,3			8,4	21,7
Hydrocellulose	76,0	73,8	43,1	75,2	18,9	19,6	52,0	56,2
Alkalisierte Zellulose	47,2	49,9			27,1	39,5		

Die acetonlöslichen Anteile sämtlicher Acetate gaben entweder sehr spröde oder gar keine zusammenhängenden Filme.

Bei der Acetylierung mit Schwefelsäure wurden 4 g Zellulose mit einem Gemisch aus 25 ccm Eisessig, 25 ccm Essigsäureanhydrid und 0,8 g = etwa 1% Schwefelsäure bei Zimmertemperatur behandelt. Nach 48stündigem Acetylierungsdauer aus Watte und Hydrozellulose wurden Triacetate erhalten, welche in Alkohol fast unlöslich, in Chloroform zu 50—75% und in Aceton zu 20—25% löslich sind.

Bei der Prüfung der Acetate in Chloroformlösung ergab sich, daß die acetonlöslichen Anteile der Acetate aus alkalisierter Cellulose dasselbe Drehungsvermögen ($\alpha/\alpha = -29$ bis -32) wie die chloroformlöslichen Anteile der Acetate aus Watte, Hydrozellulose und alkalisierter Zellulose haben, daß aber die acetonlöslichen Anteile der Acetate aus Watte und Hydrozellulose erheblich niedriger polarisieren ($-17,3$ bis -17).

Die Bestimmung des Essigsäure in den Acetaten kann durch Verseifung mit heißer 50 volumprozentiger Schwefelsäure oder mit kalter n/2 normal alkoholischer Kalilauge ausgeführt werden. 1 g Acetat bleibt mit 10 ccm 50 volumprozentiger Schwefelsäure unter Öfteren Umschütteln 24 Stunden stehen. Mit Wasser wird auf 100 bis 120 ccm aufgefüllt, in einer Retorte im Dampfstrom 4 Stunden destilliert und in 1 Stunde 100—500 ccm Flüssigkeit übergehen. Das Destillat ist n/2 normal Natronlauge aufgefangen und mit n/2 normal Salzsäure zurücktitriert. Zur alkalischen Verseifung wird 1 g Zellulose-Acetat mit 20 ccm Alkohol angeweicht, 20 ccm n/2 normal wässrige Kalilauge zugegeben, nach 24 Stunden mit Schwefelsäure neutralisiert, 5 g Weinsäure zugegeben und im Dampfstrom 4 Stunden destilliert. Glucon und Zellulose-Acetat sind schon nach 4 Stunden völlig verseift. Die Ergebnisse stimmen mit der sauren Verseifung überein. Die vorstehend beschriebenen Acetate sind Zellulosetriacetate (berechnet 44,8% Essigsäure) mit Ausnahme des aus Watte durch 48stündiges Acetylieren mit Chloralzink erhaltenen acetonlöslichen Acetats, welches 54,5% Essigsäure enthielt. Bei weitergehender 24stündigen Acetolyse bei 70° C enthielt 2% Schwefelsäure entstehen alkohollösliche Acetate, welche in Aceton wenig, in Chloroform unlöslich sind. Sie bestehen zum großen Teil aus kristallisierendem Zellobiose-Oktacetat. Die Drehung der Polarisationsebene ist von links nach rechts übergegangen. Zellobiose-Oktacetat polarisiert ($\alpha/\alpha = +42°$). Bei weiterer Acetolyse entsteht Dextrosepentacetat.

Plast.

Manfred Nagg: Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Lack- und Farben-Industrie im 2. Halbjahr 1911. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1391.)

I. Allgemeines (Bestimmung der Deckfähigkeit Farben mit desinfizierender Wirkung, Bleivergiftungen, Giftigkeit des Benzols, Terpentinöls etc., „Terpentinkrätze" u. a. m.). II. Fette, Lacke, Gelbe Lacke, Firnisse und Öle. (Untersuchung, Zusammensetzung etc. des Sojabohnenöls, fette Kunstharze u. Trockenwirkung der seltenen Erden, Kobaltsiccative und perilinolsaures Blei, fette Öle als Ersatz des Leinöls usw.) III. Harze und Lösungsmittel (Schellackanalyse, Lösungsmittel für Kopale, Kolophonium und seine Bestimmung in Fetten, qualitative Bestimmung von Kolophonium in Rückständen der Steinkohlendestillation, deutsches Terpentinöl, Harz- und Terpenöl aus Kiefernholz, Prüfung von Lackbenzin etc.) IV. Anorganische Körperfarben (Verfahren zur unterbrochenen Herstellung von Bleiweiß, Gewinnung von Zinkoxyd, Herstellung von Chromfarben, Anorganik von Chromferben, Ultramarinfabrikation, Körperfarben aus dem Deckkraft, Verhalten der Körperfarben während des Trocknens u. a. m.) V. Mineralfarben und -Mineralfarben (Ausarbeitung zur Herstellung lichtechter roter Lacke, blauroot gefärbter Mineralfarbstoff, gelber Mineralfarbstoff, Verschleifen von Farbstoffen, Beurteilung der Lichtechtheit u. a. m.) VI. Gallenfarben, Wasserfarben, Feuerfeste Ölfarben, Spezialfarben u. dgl. Analytische Entdeckung von Gelbfärbung Verdicken von Leinölfarben, Gallerbenspachtel, Leim- und Wasserspachtel, Eisenschutzfarbe, Entfernen von Farben von Holz usw.) F. Z.

Die Farben für Seifen, Parfümerien etc. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 1327).

Beim heißen Färben der Seife werden die Farbstofflösungen direkt in den Kessel gegeben, beim Kalt-Färben werden diese den dünnen, trockenen Seifenspänen zugesetzt, indem beide in einer Mischmaschine gemeinsam bis zur Erreichung der gewünschten Farbstärke rotieren. Bei erstgenannter Methode verwendet die Farbe bei manchen Ausführungen anscheinend gänzlich, um ebel beim Erkalten wieder aufzutreten. Von Farbstoffen werden benutzt für Gelb Säuregelb, Echtgelb, für Braun Vesuvin, Echtbraun, für Rot Rhodamin, Sulfant brocein, für Grün Malachitgrün, Brillantgrün, für Blau Patentblau, Ketenblau, für Violett Säureviolett, Transparentviolett. Auch für Parfümerien, Zahnfabrikate usw. werden eine große Menge praktisch gut verwendbarer Farben angeführt.

F. Z.

Die in der Papierfabrikation verwendeten Farben. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1652).

Außer zur Hervorbringung gewisser Nuancen dienen speziell anorganische Farben auch häufig als eine Art Füllmasse. Sie müssen weich und sandfrei sein, sich mit Wasser leicht und vollkommen verteilen und dabei von solcher Feinheit sein, daß sie in die feinsten Poren eindringen und damit eine gleichmäßige Anfärbung durch die Masse gewährleisten. Die noch wegen ihrer Billigkeit und ihrer überaus gut guten Eigenschaften besonders geschätzten billigen Erdfarben sind: Ocker, Umbra, Bolus, Eisenoxydrot, Erdschwarz, grünliche Tonarten u. a. m. Es werden dann eine große Anzahl Teerfarbstoffe angeführt, die zum Färben des Papieres direkt Verwendung finden und die wegen ihrer Billigkeit in der Anwendung für normale Zwecke den Teerfarbstoffen vorgezogen werden. Zum Schluß werden einige patentierte Färbeverfahren von zweifarbigem Papier sowie das Färben des fertigen Papiers mit ölunlöslichen Körperfarben erwähnt.

F. Z.

D. Spence: Beiträge zur Chemie des Kautschuks IV. Einwirkung von Temperaturen auf die Gesamtbeschaffenheit der Kautschukmischungen und die Nachvulkanisation. (Zeitschrift f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 10, S. 299—306 [1912].)

Schon 1900 behauptete J. Morris (Gummiztg. 14, S. 248, 1900), das Vulkanisieren der Kautschuke mit Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur sei nicht gut. Seine Untersuchungsmethoden sind aber nicht einwandfrei und die erhaltenen Resultate unzeitgemäß. C. O. Weber (The Chemistry of India Rubber London 1902 S. 406) dagegen war der Meinung, daß dies nicht der Fall sei. F. W. Hinrichsen (Koll. Zeitschr. 8, S. 245 1911) stellte auf Grund von Versuchen fest, daß bei Temperaturen oberhalb 70° C. die Menge des nicht extrahierbaren Schwefels zunimmt. Ein gleiches Resultat erhielt er als einer ähnlichen Probe, die dem Sonnenlicht ausgesetzt blieb. Spence macht darauf aufmerksam, daß irgendeine der gewöhnlichen Mischungen, wie sie in Kautschukfabriken vorliegen, oft Temperaturen gegenüber, die bedeutend höher sind als die Lufttemperatur sehr ind ferent verhält. Eine Mischung kann solchen Temperaturen während ziemlich langer Zeit ausgesetzt werden, ohne daß auch nur eine einigermaßen bemerkbare Vulkanisation (im chemischen Sinne) stattfindet. Es ist ihm als gelungen, eine wirkliche Vulkanisation festzustellen, davor der eigentliche Vulkanisationsprozeß einsetzte, mit Ausnahme von Fällen, wo mit schnell vulkanisierenden Mischungen gearbeitet wurde und diese beim Durchgehen durch die Schlauchmaschine oder den Kalander überhitzt und „totgebrannt" wurden. Es handelte sich dann aber um Temperaturen von nicht unter 80° C. Freiwillige Vulkanisation oder Nachvulkanisation von Kautschuk bei gewöhnlicher Temperatur dürften nur in unrichtig gewählten oder übervulkanisierten Mischungen hergestellt werden. In einer aus Parakautschuk und Schwefel hergestellten und richtig vulkanisierten Probe konnte nach sechsjähriger Lagerung praktisch der gleiche Wert des gebundenen Schwefels festgestellt werden, als die Probe anfänglich enthielt. Die Arbeit des Verfassers umfaßt zunächst eine Untersuchung des sogen. „Nachvulkanisation" des Kautschuks. Unvulkanisierte und vulkanisierte Proben wurden mehrere Monate verschiedenen atmosphärischen Bedingungen und Temperaturen ausgesetzt, und die stattfindenden Zustandsänderungen durch vollständige Analyse bestimmt. Ferner wurden zwei richtig gewählte Mischungen während neun Tagen in Thermostaten dem Einfluß von Temperaturen von 50° 65° 80° 98° und 110° unterworfen und die während 1, 3, 4 und 9 Tagen bewirkte Vulkanisation durch Analyse bestimmt. In der ersten Versuchsreihe wurden zwei typische, repräsentative Mischungen untersucht. Die erste bestand aus gut gereinigtem Kautschuk und Schwefel. Sie vulkanisierte langsam, zersetzte sich aber schnell. Die zweite vulkanisierte schnell und bestand ebenfalls aus Kautschuk und Schwefel. Sie zeigte nach langer Lagerung keine Spur von Zersetzung. Die Versuche mit der zweiten Mischung ergaben, daß die während einer Zeit von drei Monaten stattfindende Vulkanisation in einer den gewöhnlichen atmosphärischen Bedingungen ausgesetzten Probe sehr gering ist, gleichgültig ob diese dem Sonnenlicht ausgesetzt war oder im Dunkeln aufbewahrt wurde. In all diesen Proben konnte keine Zersetzung wahrgenommen werden. Die Änderungen im Gehalt an nicht extrahierbarem Schwefel in unvulkanisierten, untervulkanisierten und normal vulkanisierten Proben sind verschwindend klein. Die übervulkanisierten Proben und alle die, die im Thermostat einer Temperatur von 40° C ausgesetzt waren, zeigten eine geringe, wenn überhaupt wahrnehmbare Zunahme des gebundenen Schwefels. Diese Zunahme ist jedoch äußerst gering, mit Ausnahme des übervulkanisierten Kautschuks, wo sich wahrscheinlich teilweise Autoxydation und Zersetzung eingestellt hatte. Ganz anders war das Untersuchungsergebnis der 2. Mischung bei der Zersetzung auftrat. Obgleich ihre Vulkanisationsgeschwindigkeit klein war, was hier eine meßbare. In einigen Fällen sogar bedeutende Zunahme des nicht extrahierbaren Schwefels wahrzunehmen. Diese Zunahme war unbedeutend in unvulkanisierten Proben und am ausgesprochensten in denen, die einer Temperatur von 40° C ausgesetzt waren. Alle diese

Digitized by Google

Proben, mit Ausnahme des unvulkanisierten Materials, befunden sind im Zustande erhältlicher Zersetzung, wie durch mehrmalige Vermuchs und Ermittlung des Harzgehaltes festgestellt werden konnte. Die zweite Versuchsreihe mit Proben, die 14 an neun Tagen in Thermostaten bei verschiedenen Temperaturen aufbewahrt wurden, ergab, daß die Vulkanisation bei 50—60° C so gering ist, daß ihre Ausführung sogar nach neun Tagen kaum bestimmbar ist, während sie bei 60° C im gleichen Zeitraum ganz bedeutend ist. Die aus den unter Vierstabreihe erhaltenen Kurven erwecken den Anschein, daß irgendwo in der Nähe von 60° C eine „Reaktionstemperatur" liegt und daß die Vulkanisation bei Temperaturen, die darüber liegen, sehr schnell vor sich geht, während bei Temperaturen unter halb der Reaktionstemperatur praktisch keine Vulkanisation stattfindet. Kl.

R. Dittmar: Einigen über verschiedene Guttaperchasorten mit besonderer Berücksichtigung des Tjepetir-Guttaperchas. (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 10, S. 233—238 [1912].)

Die für die Kabelindustrie ausgewendete Guttapercha wird nach W. Dunn aus Bäumen gewonnen, die zur Familie der Sapotaceen gehören, nämlich der Gattung Palaquium von der Pal. oblongifolium, Pal. borneense und Pal. gutta die beste Guttapercha liefern. Diese Bäume kommen hauptsächlich in Niederländisch-Indien vor. Die Guttapercha findet sich nicht nur in den Rinden, sondern auch in den Blättern der Bäume. Die Rinde enthält ungefähr 5% Guttapercha, davon 3% Gutta rind. Die frischen Blätter der Bäume von Arten enthalten an 15% Guttapercha mit 5% Lutti mit Trockensubstanz bezogen. Ein Teil der Lutti wird durch Einschnitte aus der Rinde gewonnen. Die Blätter werden an einem Kai zermahlen, der dann mit Wasser ausgekocht wird. An der Oberfläche scheidet sich die Guttapercha ab. Ein 15—20jähriger gefällter Baum liefert ca. 400 g Guttapercha. Die Samenkörner der Bäume enthalten ein Fett, das sich sehr gut für technische Zwecke verwerten läßt. Die Tjepetir-Guttapercha kommt in Form von Platten in den Handel. Sie hat ein hellbraun gründliches Aussehen und ist ausgezeichnet rein, so daß sie nicht gewaschen werden brauchte. Das Kilo dieser Sorte kostet 9½ Mark. Die Analyse einer solchen Platte ergab: Asche 1 bis 2%, organische Verunreinigung 7,71%, Wasser 6,06%, Reingutta 74,92%, Harz 1,09%. Die Harze der Guttaperchasorten lassen sich mit Aceton nur sehr schwer extrahieren. Das Verfasser hält die Extraktion mit Essigäther für vorteilhafter und nimmt die Extraktion im Soxhletkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler unter dreimaligem Wechsel des Essigäthers einen ganzen Tag lang vor. R. Dittmar unternahm eine eingehende Untersuchung von Handelsguttaperchasorten und zwar von Tjepetir, weiter Ceylon-Plantagen-Guttaperchas, Gutta prima, Gutta rotunda, Akawa, Sisk und Penang. Die Harze der Guttapercha bestehen aus Alban, Albanan und Fluavil und aus deren Fluavil in kaltem Alkohol, Alban jedoch nur in heißem Heißel ist. Der Rückstand dieser Behandlungsmethode ist das Albanan. Die Wasserbestimmung in der Guttapercha geschieht durch Vakuumtrocknung dünner Fälle bei 60° C über Chlorkalzium. Der organische Schmutz wird durch Zentrifugieren der Chloroform- oder Kesselösung der Guttapercha abgeschleudert und nach Waschen mit Benzol und Abdunsten im Goochtiegel bei 103° C getrocknet und gewogen. Durch Veraschen desselben erhält man die anorganischen Bestandteile. Ferner nahm das Verfasser noch Viskositätsmessungen und Bestimmungen des Erweichungspunktes vor. Er beschreibt die Apparate, mit denen diese Versuche angestellt wurden. Die Versuche ergaben, daß im Gegensatz zu der Annahme von A. Tschirch der Fluavilgehalt der Guttapercha den Wert derselben nicht herabsetzt, und daß ein höherer Gehalt an Alban und Albanan den Handelswert der Guttapercha vermindert. Demnach ist ein gleichmäßiger Falsen des Gehaltes an Albin und Albanan nicht eine gleichmäßige Preiserniedrigung zur Folge. Je größer im allgemeinen der Harzgehalt wird, desto tiefer liegt der Erweichungspunkt. Natürlich spielt die Polymerisationsstufe auch eine große Rolle in Bezug auf den Erweichungspunkt. Der Erweichungspunkt ist für die Praxis wichtig, während die Viskositätsmessungen für das Praktische wertlos sind. Kl.

R. Dittmar: Welchen praktischen Wert haben mechanische Prüfungen des Kautschuks. (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 10, S. 236—242 [1912].)

Der Verfasser hält eine mechanische Prüfung des Kautschuks für unmöglich, da sich ein Kolloid, wie es der Kautschuk ist, in seinen mechanischen Eigenschaften von Tag zu Tag ändert, und die durch mechanische Prüfungen erhaltenen Resultate keinen Dauerwert haben. Für ein Kolloid gibt es keine Konstanten, die den Zustand des Kolloids dauernd charakterisieren können. Durch Aufstellung von Normalien für die Gummiindustrie, wie man es in neuerer Zeit geplant hat, befürchtet, der Verfasser schwere Schädigungen für die Industrie. Kl.

R. Backes: Die Brombestimmung des Kautschuks nach Hübener. (Gummiztg. 26, S. 1063 [1912].)

Der Verfasser beobachtete, daß die nach Hübener erhaltene Bromkautschuk nicht vollständig in Chloroform löslich ist, wohl aber in einem Gemisch von Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Nach Hudson bromierter Kautschuk zeigt diese Eigenschaft nicht. Je mehr überschüssiges Brom bei der Bromierung zugegen war, desto größer war die in Chloroform unlösliche Menge an Bromkautschuk. Der chloroformunlösliche Körper hat schmutzige Beschaffenheit und klebt im Aussehen mehr zugriffenem Kautschuk. Trotz wiederholter Bromierung war der Körper chloroformlöslich nicht zu gewinnen. Der Verfasser schreibt die Erscheinung dieser Substanz, die auf das Resultat der Analyse nach Hübener bedeutenden Einfluß haben kann, der so innigen Berührung des Kautschuks mit den Bromdämpfen zu. Der Temperatur muß man nach der Ansicht R. Keckes eine nur untergeordnete Rolle bis zu gewissen Grenzen zuschreiben. Er hält es für das Beste, das Brom in ein dünnwandiges Gefäß aus Porzellan zu bringen, dann etwa 5—10 mm vom Boden ist dasselbe durchlöchert und mit einem eingeschliffenen Deckel gut verschlossen sei. Das Bromeinwirkungsgefäß wird aus dem Becherglase herausgenommen werden müssen, wenn nach Entgasschleuse Brom-Gas der gepulverte Kautschuk in die Glas eingegeben wird." Kl.

F. Frank und E. Marchwald: Der Fischgummi. (Gummiztg. 26, S. 1144—1149 [1912].)

Die Verfasser hatten Proben eines neuen Produktes zugesandt, das in den Tageszeitungen etc. von sich reden machte und den Namen Fischgummi trägt. Nach gemachten Mitteilungen sollte aus Seefischen durch Eiweißlösung zu Heil- und Nährzwecken, Dünge- und Kunstkautschukzwecken erhalten werden. Die eingesandten Proben wurden dargestellt aus 25% Casynin mit 75% Fischgummi vermengt und dann die 25%ige dieser Mischung mit 11% Zinkweiß, 1% Kaliseife und 4% Schwefel versetzt. Nach Untersuchung der Verfasser hat das Produkt in seiner heutigen Beschaffenheit nicht den geringsten Wert. Kl.

K. Gottlob: Über synthetischen Kautschuk. (Gummiztg. 26, S. 1546—1548 u. Folgende [1912].)

Kritische Behandlung des gleichnamigen Buches von Prof. Kondakow-Dorpat. Kl.

S. Fankenburg: Die Geschichte der Kautschukindustrie. (Journ. Chem. Soc. Chem. Ind. 31, S. 416—424 [1912].)

Die ersten Angaben über Kautschuk finden sich in einem von Antonio de Herrera y Tordesillas herausgegebenen Werke (Madrid 1601—1615). Er beschreibt die Reisen des Kastilier von 1497—1501 und erwähnt, daß die Eingeborenen Haytis mit Bällen spielten, die aus dem Gummi einer Baumart bestanden. Forum teilt es bei der Eroberung Mexikos mit, daß die Kastilier Bäume fanden, die die Eingeborenen anschnitten und so einen Milch erhielten, die sich zeitlich in „Tinten wie den Gummi mit einem angenehmen Geruch" verwandelt. Juan de Torquemada gab 1615 in seinem Buche „The Indian Monarchy" eine genaue Beschreibung dieses Baumes „Ulli quahuitl (Castilier elastik)" sowie das Verfahren, das die Indianer verwendeten um den Gummi zu sammeln. 1736 gelangte die erste Kautschuk durch Lacondamine aus Brasilien nach Europa, der auch später die Hevea an den Ufern des Amazonas fand. Die Eingeborenen nannten den Kautschuk diesen Baumes „Cahuchu" auch war ihnen die wasserdichtende Eigenschaft desselben bekannt. 1762 entdeckte die französische Bäckerin Fanny Aublet Kautschukbäume in Französisch-Guiana und nannte die Hevea Guyanensis und 1768 fand sein Landsmann Commerson solche auf Madagaskar. 1781 fanden Héritier und Mauquet im Terpentinöl ein Lösungsmittel für Kautschuk. 1770 benutzte Priestley als erster den Kautschuk zum Radieren. 1768 fand J. Hamilton den Kautschukbaum Umrela elastica in Penang und wenig später Roxburgh Ficus elastica in Assam. 1791 lieh sich Samuel Peal ein Verfahren patentieren, nach dem eine Lösung von Kautschuk in Terpentinöl mit einer Bürste auf Stoff aufgetragen wurde und so das Gewebe wasserdicht wurde. Das nächste Patent wurde am 24. April 1820 von Thomas Hancock genommen, der sich auf die Herstellung elastischer Artikel für Bekleidungs- und andere Zwecke erstreckte. 1823 eröffnete Charles Mackintosh die erste Kautschukwarenfabrik in Glasgow in der er auch ähnlich patentierten Vulcanisierten wasserdichten Artikel herstellte. Diese Fabrik wurde später nach Manchester verlegt und besteht noch jetzt unter der Firma Charles Mackintosh and Co. 1839 konstruierte Hancock die ersten Kautschukbearbeitungsmaschinen. Hancock fabrizierte in der nun folgenden Zeit elastische Kautschukartikel wie Strumpfbänder, Gürtel etc. Etwa um die gleiche Zeit fertigte sein Bruder John Hancock Kautschukschläuche an, besonders für Feuerwehr. Derselbe errichtete 1836 eine Fabrik elastischer Gewebe in Paris. 1832 beobachtete der deutsche Chemiker Lüdersdorf, daß Schwefel dem in Terpentinöl gelösten Kautschuk die Klebrigkeit nahm. 1839 fand Nelson Goodyear ein Verfahren, um die Nachteile der bisher hergestellten Kautschukwaren zu beheben, die nämlich gegen Hitze und Kälte widerstandsfähig zu machen. Sein Mitarbeiter Nathaniel Hayward hatte zufällig eine Mischung von Kautschuk und Schwefel auf einen heißen Ofen und nahm wahr, daß der Kautschuk dadurch wurde und diese Eigenschaft auch besaß, wenn er den Sonnenstrahlen ausgesetzt wurde. Auf diesem Vulkanisationsverfahren nahm Goodyear 1844 ein amerikanisches Patent. 1843 hatte Hancock ein englisches Patent auf ein ähnliches Verfahren erhalten. 1845 ließ sich Alexander Parkes ein Patent der Kaltvulkanisation patentieren, nach welchem Kautschukartikel in eine Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff eingetaucht wurden. In der Folgezeit entwickelte sich die Kautschukindustrie mehr und mehr. Der Kautschuk wurde als Lederersatzstoff für Dampfklappen, Türfedern, Eisenbahnpuffer und Druckventilen verwendet. 1850 konstruierte der Schiffsleutnant Halkett ein zusammenlegbares Kautschukboot. 1866 wurde ein Verfahren zum Bedrucken von Kautschukstoffen patentiert, und gleichzeitig wurde ein Verfahren erfunden zur Entfernung des schlechten Geruches mangelhafter Stoffe. Um diese Zeit wurde auch das Fahrrad populär und das Aufkommen der Luftreifen beförderte ebenfalls die Kautschukindustrie. In gleichem Sinne wirkte die gewaltige Entwicklung der elektrotechnischen Industrie. Dazu kam das große Emporblühen des Automobilbaues, so daß in An

Google

fang 1911 eine reihenweise Steigerung der Kautschukpreise eintrat. Infolgedessen stiegen die Preise für Parakautschuk in kaum 18 Monaten von 2 sh 6 d auf 12 sh 6 d für das englische Pfund. 1830 betrug die Ausfuhr Amerikas an Kautschuk 26 t, 1850 750 t, 1870 15001, 1900/01 exportierte Para alle 27600 t und 1911/12 37800 t. Ki.

F. Frank und E. Markwald: Von der Deutschen Kautschukzentralstelle für die Kolonien. (Gummiztg. 26, S. 1503—1507.) Jahresbericht.

Aus der Praxis der R-Flottenfabrikation. (Gummiztg. 26, S. 1508—1504.) [1912.]

C. von Mädel: Moderne Antriebsarten in Gummiwarenfabriken. (Gummiztg. 26, S. 1548—1551 [1912.])

W. Feubel und E. Dilier: Zur Kenntnis der Kautschukbörse des Handels. (Gummiztg. 26, S. 1487—88.)

Die Verfasser untersuchen einige Kautschukbörse einer Untersuchung auf Schmelzpunkt, Acetin-Strenzahl, Verseifungszahl und Bromzahl. Aus der Bromzahl berechneten sie die Jodzahl.

Chlorschwefelhaltige und Heißvulkanisation. (Gummiztg. 26, S. 1494—95 [1912.])

Brauerschläuche und Flaschenscheiben. (Gummiztg. 26, S. 1357—1310 [1912.])

F. W. Hinrichsen: Bericht über den gegenwärtigen Stand der Kautschukanalyse. (Gummiztg. 6, S. 253—257 [1912.]) Ki.

Bücher-Besprechungen.

Jubiläums-Festschrift der Hannov. Gummiwerke „Excelsior" A.-G. vorm. Hannov. Gummi-Kamm-Co. A.-G. in Hannover-Linden.

Im April dieses Jahres dürfte die eingangsnannte Firma auf ihr 50jähriges Bestehen zurückblicken. Die großartige Entwicklung der Unternehmens geht daraus hervor, daß im Gründungsjahre 30 Arbeiter und eine Kraftmaschine von 4 PS genügten, während heute ein Heer von 4200 Arbeitern und über 4000 PS nötig sind. Die Festschrift bringt zunächst Angaben über die Geschichte der Firma, sodann eine Schilderung der glänzenden Jubiläumsfeiertage. Die folgenden wissenschaftlich-technischen Schilderungen mit ihren zahlreichen Abbildungen sind von allgemeinem Interesse und geben gleichzeitig ein Bild der reichhaltigen Fabrikationsprogramme der Firma. Geschichte und Gewinnung von Kolgummi, Verarbeitung des Kolgummis, Herstellung der Gummikämme, Hartgummiartikel, Pneumatiks, Gummipuppen, Spielbälle, chirurgische und sanitäre Artikel, Gummischwämme, Gummiblätter usw. werden in anregender Weise besprochen.

Der zweite Teil der Festschrift bringt eine eingehende Schilderung (in Wort und Bild) der landschaftlichen und architektonischen Schönheiten von Stadt und Provinz Hannover, die meine Abbildungen hervorragenden Künstler vom Teil in Farbendrucken wiedergegeben, sind besonders hervorzuheben. Die Festschrift läßt erkennen, auf welcher Höhe der stolze Unternehmung des „Excelsior" Werke steht. -d.

Zum 50jährigen Bestehen der Maschinenfabrik Joh. Steinweferg Söhne Kaelnid 1862—1912 hat die genannte Firma eine reich illustrierte Denkschrift herausgegeben, welche den Werdegang des Unternehmens in interessanter Weise schildert. Aus dieser Anfangs das sich die ursprünglich in einem Spinnerzimmer betriebene Werkstatt durch Tüchtigkeit und Fleiß zu einem großen industriellen Werk entwickelt, das nach dem Tode des Begründers Anton Kleinwinkler von seinen Söhnen Wilhelm und Johannes Kleinwinkler geleitet wird. Den Ausgangspunkt der Unternehmens bildet zu Strumpfwebstühle. Ende des 7der Jahre wurde der Bau von Gummiwalzen aufgenommen, zunächst für Samt- und Seidenstoffe, dann auch für die Baumwollindustrie. Als spätere einige der Mercerisiermaschinen und der Beuchkessel immer größere und schwerere Maschinen für Baumwollstoffe nötig wurden, konnte sich das Haus Kirchmeier zu einer Werkfirma emporarbeiten. Die Leder- und Bonnetfabrikation, in der eine gute, naturgetreue Nachbildung die Hauptrolle spielt, gab der Fabrik ebenfalls Gelegenheit zu vielseitiger Betätigung. Für das Pudgen von Kunstfedern, Wundtuch etc. fertigt die Firma neben den dahinzielenden Maschinen die erforderlichen Gravuren in sehr solider Ausführung. Die Imitation der Naturvorlage wird durch ein neues Graviervorfahren erreicht, die mit dem Unternehmen verbundene Graviranstalt hat sich besonders günstig entwickelt. Zu erwähnen ist noch die der Fabrik angegliederte Kunstfeldarbeitsanstalt Mercerisierwerke Aktiengesellschaft, welcher per Woche ein Quantum von rund 70—80000 kg Garn mercerisiert, gebleicht und gefärbt wird. — Zu dem Konzern der Fabrik gehört die Stahlwerk Kirchmeier G. m. b. H., sowie eine weiter der Firma Lienau & Co. betriebene Eisengießerei. — Die Zahl der in den verschiedenen Betrieben beschäftigten Arbeiter und Beamten beläuft sich auf etwa 700.

Festnummer der Wochenblätter für Papierfabrikation zu dem Papiermachertage in Straßburg i. E. am 11—13. Juni 1912. — Herausgeber: Günther Stalb in Biberach a. d. Riß.

Diese schön ausgestattete Festnummer bringt außer 114 Seiten redaktionelle Text noch auf 80 Seiten eine Reihe von Beschreibungen von Maschinenfabriken, die von den betr. Firmen selbst verfaßt und mit Abbildungen und Tafeln reich illustriert sind. Diese Festnummer kann durch von Nicht-Abonnenten der „Wochenblätter für Papierfabrikation" zum Preise von Mk. 2.— bezogen werden.

Der Papierfabrikant. Fest- und Aerlendruck 1912.

Anläßlich des Papiermachertages in Straßburg i. E. hat der Verlag dieses rühmlichst bekannten internationalen Fachzeitschrift wieder eine Festnummer erscheinen lassen, die nach Inhalt und Ausstattung entschieden als ein „Denkmal der rastlos fortschreitenden Entwicklung der deutschen Papiermacherei und der Hilfsindustrie" zu bezeichnen ist. — Das Heft dann einzeln vom Verlag Otto Elsner, Berlin SW 68, bezogen werden.

Das Zelluloid. Seine Fabrikation, Verwendung und Eigenschaften. Von Mecoulon, Roberts und Clifford. Umgearbeitet, bearbeitet und mit einem von Dr. Gustav Bloemlich. — Berlin 1912. Verlag Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin. — Preis 22 Mk., geb. 24 Mk.

Die Literatur über Herstellung des Zelluloids und dessen Verarbeitung von Zelluloidmassen war bisher so gering, daß ein ausführliches Werk darüber einem wirklichen Bedürfnis entgegenkam. Das in französischer Sprache im Herbst 1911 erschienene Buch von Morrison, Roberts und Clifford wurde daher mit großem Interesse aufgenommen und besonders begrüßt ist es zu begrüßen, daß nun eine neu bearbeitete und bedeutend erweiterte deutsche Ausgabe vorliegt.

Der erste Teil der Bücher behandelt die Eigenschaften der Zelluloids in folgenden Abschnitten: 1. Zusammensetzung, Geschichte, Eigenschaften. — 2. Nitrierung der Zellulose. Theoretische Studie über die Nitrierbäder. — 3. Technische Nitrierung. — 4. Rationelle Nitrierung. — 5. Bleichen der Nitrozellulose. — 6. Trocknen des rohen Zelluloids. — 7. Entwässern der Nitrozellulose. — 8. Mischen der Zelluloids. — 9. Walzen und Pressen. — 10. Schneiden und Hobeln. — 11. Fabrikation der Röhren. Verwertung der Abfälle. — 12. Organisation einer Zelluloidfabrik. — 13. Laboratoriumsanalysen des Zelluloids. — 14. Physikalische (mechanische) Prüfung des Zelluloids. — 15. Wirkung äußerer Einflüsse auf Zelluloid. Entflammbarkeit. — 16. Vorsichtsmaßregeln und gesetzliche Bestimmungen für Zelluloidfabriken.

In den ersten sechs Abschnitten ist ein ausführliches Bild der Herstellung des Bleichens und Trocknens der Nitrozellulose gegeben, welche letztere nur (in Form von Bogen aus den Trockenpressen kommend) zerkleinert und dann mit Alkohol und Kampfer gemischt wird, um daraus eine Platte zu formen, die gewalzt und gepreßt Zelluloid gibt. Die Herstellung der gewöhnlichen Nitrozellulose-Kampfermasse wird im 7. Abschnitt als „Anfeuchten der Nitrozellulose" beschrieben, welcher Ueberschrift nicht sehr glücklich gewählt erscheint. Im Text findet man dann Beschreibung der praktisch angewandten Mischungen und Bereitungen, bei denen man zweckmäßig einen Unterschuß an Alkohol anwendet, um vollständigere und reinere Gelatinierung zu erzielen, wobei man unter Vakuum arbeitet und den überschüssigen Alkohol wiedergewinnt. Nachdem in den ersten sechs Abschnitten der eine Bestandteil des Zelluloids, die Nitrozellulose, ausführlich behandelt wurde, wird vor Beschreibung der Mischung (hier „Anfeuchten" genannt) auch die andere Mischung (Kampfer und Alkohol) etwas eingehender zu berücksichtigen gewesen, was in der französischen Ausgabe erheblich geschehen ist. Bemerkt sei in dem neu hinzugefügten dritten Teil Mitteilungen über natürlichen und künstlichen Kampfer gebracht (S. 482—454), die zweckmäßig nach Seite 147 eingeschaltet würden, ohne Abbildungen wäre dann auch einiges zu sagen. — Im ersten Abschnitt werden die zur Erzielung gelinkten Zelluloids der Masse zusetzenden Mineralzusätze oder organischen Farbstoffe und praktische Färbevorschriften für Lösungen aus einem beim zwei Teilen, sowie die Anstellung von Färbereversuchen beschrieben.

Wichtig ist das Kneten der Zelluloidmasse, bei welchem das noch enthaltene Lösungsmittel entfernt, sowie Nitrozellulose und Kampfer zwecks Erzielung einer vollkommenen Homogenität innigst zusammengewalzt werden. Interessant ist das Kalandrieren gemischter Materialien z. B. des Schildpatts, der aus einem braunen und einem transparenten Teil — je nach dem Muster im bestimmten Verhältnis — zusammengewalzt wird. Mittels hydraulischer Pressen werden dann die (gekneteten) Blätter zu einem kompakten Block vereinigt, die zur Anwendung kommenden Pressen werden beschrieben, sodann werden zwei Beispiele aus der Praxis mit Erwähnen auf jede Seite 90 mitgeteilt, Tenn die Einrichtung der Produktion. Diesem neunten Kapitel folgt dann das zehnte: Schneiden und Hobeln, welches außerdem auch das Trocknen, Abrichten und Polieren beschrieben wird. Die Fabrikation von Röhren mit Hilfe von „Stoffing" genannten Apparaten, sowie die Verwertung der Abfälle, welche beim Schneiden entstehen, endlich die Chemischgrünung einer Zelluloidfabrik sind in den folgenden drei Abschnitten enthalten. — Kapitel 13 bringt die chemische Analyse (Sprenger-Schweizer-Mengenanalysen, Kampfer, Zelluloid, mittel der Zeiseschen Einrauchreaktometer zur Bestimmung der in Methylalkohol gelösten Kampfers besonders eingehend behandelt ist). — Ein besonderes Verdienst haben sich die französischen Autoren erworben, indem sie der physikalisch-(mechanischen) Prüfung des Zelluloids ihre Aufmerksamkeit zuwandten und den Abteilungsvorsteher am Conservatoire national des arts et métiers, Herrn Bouny, zu ausführlichen, experimentellen Versuchen veranlaßten, das von letzterem zu Kompressions-, Zug-, Impact- und wiederholten Biegungsversuchen sowie Abnutzungsversuchen Bestimmung des Reibungskoeffizienten und der Plastizität dienstlichen Dynamometern sowie damit erzielte Resultate werden beschrieben, ferner die Apparate von Louis Schopper

Digitized by Google

in Leipzig zur Bestimmung der Festigkeit und Dehnbarkeit sowie zur Prüfung gegen Zerknitterung. In dem nächsten Abschnitt (XV) sind die klassischen Untersuchungen mitgeteilt, welche Prof. Will in den Zentralstelle des deutschen Explosivstoffwerkes in Neubabelsberg über die Wirkung verschiedener Einflüsse auf Zelluloid, insbesondere dessen Wärmebeständigkeit und Explosionsfähigkeit ausgeführt hat; weiterhin (Abschnitt XVI) folgen die Vorsichtsmaßregeln für Zelluloidfabriken.

Der zweite Teil des Werkes ist der Verarbeitung des Zelluloids zu Zelluloidwaren gewidmet. Wie erfahren zunächst Allgemeines über die Verarbeitung auf kaltem Wege und die auf warmem Wege, sowie die auf kaltem Arbeitsraum nötigen Vorrichtungen wie Formen, Hydraulische und Platten-Pressen. — Der zweite Abschnitt behandelt die Herstellung von Zelluloidkämmen, einer der Hauptindustriezentren für diese Fabrikation ist Oyonnax im Frankreich Dept. Ain, wo der größte Teil der Einwohner aus dieser Industrie lebt, die dort fast 6000 Personen beschäftigt. Die drei Glieder Fabrikationsverfahren werden ausführlich besprochen und besonders auch die von der Firma Fleischmann in Nürnberg konstruierten Drehbänke erläutert geschildert. — Aus Zelluloid werden besonders in Deutschland in großem Umfange Griffe und Stäbe für Stöcke und Schirme angefertigt, die Herstellung derselben wird im nächsten Abschnitt behandelt. — Hohlkörper aus Zelluloid werden je nach ihrer Verwendungszweck aus drei verschiedene Arten hergestellt, durch Stanzen, Gießen und Blasen. Durch Stanzen anfertigt man die verschiedensten Kästchen, Büchsen, Bürstenstiele, Salbendosen (Hülse Spitzung) durch Blasen fertigt man Puppen an, Tiere, Schirm- und Stockgriffe, Spielzeuge, Fahrradgriffe, gewisse Spielzeuge sowie zweiteilige aus massiven Stock und Schirmgriffe werden gegossen. Abschnitt IV bringt eine Reihe technischer Verfahren. — Die Fabrikation der sog. Gummiartikel, die richtiger als Zelluloidwaren zu bezeichnen wäre, hat besonders in Deutschland enorme Ausdehnung angenommen. Es sollen in Europa jährlich für diesen Zweck 2000 bis 2500 kg Zelluloid verarbeitet und hieraus 100 die 400 Dutzend Kragen, Manschetten etc. hergestellt werden. Für die Verarbeitung, welche im fünften Abschnitt geschildert wird, mischt man ein spezielles, durch Zusatz von Rizinusöl weichgemachtes Zelluloid an, dem zur Erzielung einer vollkommen weißen Farbe Zinkweiß zugefügt wird. Kurz erwähnt ist noch die Dampfwäsche, welche durch Eintauchen gewöhnlicher Zeugwäsche (wie Kragen, Manschetten) in einen Zelluloidlack und nachherigen Trocknen hergestellt wird. — Eine Reihe kleinerer Fabrikationen, Herstellung von Knöpfen, Stumpfen, Knöpfen, Gebissen, Lösung, Spielzeugen, Grammophonplatten ist in den letzten Abschnitt behandelt. — In Gebissen ist Böhmen findet eine ebenfalls bedeutendes Industriezweig, die Herstellung von Zelluloid-Perlen, die durch Zerschneiden Rohren, Fensterrohren und Röhren erhalten werden. Da Oesterreich bis vor kurzem keine Rohzelluloidfabrik hatte, so mußten jährlich ungefähr für fünf Millionen Mark Zelluloid importiert werden, wovon etwa die Hälfte zu Perlen verarbeitet wurde. Auch die Herstellung von Zelluloid-Kämmen wird in dem 7. Abschnitt behandelt. — Weiterhin finden wir (in Abschnitt VI und IX) die Fabrikation der Lösungen und Lacke aus Zelluloid, sowie das Undurchsichtigmachen und Gegenstände mit Zelluloid (undurchsichtige Gemälde, Kunstdruck, Überziehen mit Zelluloidfolien, Hinken und Agraffen). — In der Photographie wird die große Zerbrechlichkeit sowie der große Gewicht des Glases und welcher die Bedeutung der Schicht der photographischen Platte, ferner den Vorbesondern störend empfunden und daß das Bedürfnis nach einem Ersatz dafür vorhanden, besonders geeignet erwies sich das Zelluloid, da hierauf erzeugte photographische Schichten zusammenrollbar, dadurch leichter mit Glas und dabei vollkommen unzerbrechlich sind. Zu den Film- und Rollfilmen für photographische Zwecke, zum dann die große Industrie der Film für kinematographische Zwecke, die Hauptsitz der Filmerzeugung ist die Industrie in den Vereinigten Staaten, neuerdings auch Deutschland. In Abschnitt X finden wir Nähere über die interessante und wichtige Fabrikation, besonders ausführlich ist die Herstellung der Kinofilme behandelt. — Bei den Zelluloidwaren, besonders den Phantasie- und Luxusartikeln spielt die Dekoration eine große Rolle. Angaben über Polieren, Färben der fertigen Produkte, Firnissen, Prägen, Vergolden, Einrahmen folgen mit der im Abschnitt XI. während der folgende Kapitel noch einige Verwendungsarten des Zelluloids (für Operngläser und Brillen, für Hörmuscheln, orthopädische Apparate etc.) berücksichtigt. — Die deutsche Zelluloidindustrie hat ihr Verlust nun 30 Jahren einen solchen Aufschwung erreicht, daß ihr Umsatz heute etwa 30 Millionen Mark beträgt, die näheren statistischen Angaben über die Zelluloidindustrie des Abschnitts XIII dürften einen interessieren.

Der dritte Teil des Buches ist speziell für die deutsche Ausgabe von Dr. Bennett verfaßt, er enthält Lackmuse und Zelluloidlacke, d. h. Massen aus Nitrozellulose und Kampfer mit Zusätzen von solchen Stoffen, welche die Verbrennung und Entzündung hemmen sollen; 2. celluloidähnliche Massen, bei denen beide Komponenten des Zelluloids ganz oder teilweise ersetzt sind (Kampferersatzmittel, Azetyl- und Formylzellulose); 3. celluloidähnliche Massen, deren Komponenten in der Regel nur aus einem Zelluloseester und aus Kampfer oder Kunstharzersatzmittel bestehen, die nun für gewisse Verwendungszwecke dem Zelluloid ähnliche Eigenschaften besitzen. Mit Rücksicht auf die vielen Erfindungen auf diesem Gebiete wurde die Patentliteratur stark berücksichtigt und finden wir etwa 330 Patente (amerik., engl., deutsche und französ.) referiert. — Kurz Hauptbestandteil des ganzen Buches bilden über die 163 Abbildungen der in der Praxis benützten Apparate, Maschinen, Einrichtungen und Hilfsmittel.

Alles in diesem liegt also ein Werk vor, das freudig zu begrüßen ist und von unseren Kreisen mit großer Dankbarkeit aufgenommen werden wird. Escales.

Patent-Bericht.

Belgolette, Lederfarbe, Wasserdicht.
(Patentklasse 8.)

D. R.-Patent Nr. 248592 vom 8. 1. 1911. Hans Dr. Liebert, Leipzig, Elektrochemische Gesellschaft in Berlin (V. St. A.). Verfahren zur Herstellung von Kunstleder-Vorrichtungen aus Lederabfällen. Vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Kunstleder bzw. von Tafeln aus Kunstleder und besteht im wesentlichen darin, durch Behandlung von Lederabfällen eine Masse von homogenen, nichtfaserigen, amorphen Teilchen herzustellen, welche als Füllmaterial und als wasserdichtes erzielender Mittel für eine Grundmasse dienen soll, die Herstellung wiederum aus verkleinertem, faserigem Leder bewirkt. Dieses Füllmaterial von nichtfaserigen Bestandteilen mischt man mit der faserigen Ledergrundmasse zusammen oder mischt man darin verteilt. Gegebenenfalls dann man es den Masse nichtfaserigen Teilchen oder auch an die Masse faserigen Teilchen mit geeigneten Mittel hinzufügen und dieses mit der Masse innig vermischen, um dem Produkt eine erhöhte Wasserdichtigkeit zu verleihen. In der Praxis hat sich das folgende Verfahren vorzüglich zur Gewinnung von zusammenhängenden Kunstleder bewährt. Etwa 680 kg Lederabfälle werden in einer Maschine zerkleinert. Während dieser geschieht wird das zum Wasserdichtmachen benutzte Füllmittel wie nachstehend hergestellt. Etwa 136—226 kg Lederabfälle werden in einem mit Rührwerk und Einrichtungen zum Erhitzen des Inhalts ausgestattete Kessel eingefüllt. Die Lederabfälle in diesem Kessel können aus Sohlleder oder Hinkenleder bestehen und nennt man eine solche Masse „hartes Material" zum Unterschied von Abfällen aus Oberleder, die als „weiches Material" bezeichnet werden. Ehe nun dieses harte Material in den Kessel eingebracht, wird der Kessel mit einer Lösung beschickt, die zweckmäßig aus 1,4 Kilogramm Natriumhydroxyd und 6,5 Kilogramm Kaliumhydroxyd in 1350 Liter Wasser besteht; man kann auch Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd allein, oder unter Weglassung der anderen Alkalien benutzen, obwohl ein Gemisch beider Alkalien vorzuziehen ist. Die Lederabfälle werden mit der Lösung im Kessel gerührt und gleichzeitig so lange erhitzt, bis sie vollständig aufgelöst sind, was gewöhnlich nach 24—30 Minuten der Fall ist. Es ist wichtig, daß das Leder vollständig gelöst ist, damit bei Zusatz des Fällungsmittels das Niederschlag in feiner Verteilung ausfällt und eine nichtfaserige beschaffenheit der Masse gewährt, darauf die wasserdichtmachende Eigenschaft des Füllmittels beruht. Zu der alkalischen Lederlösung setzt man ein geeignetes Fällungsmittel, beispielsweise 4 kg Aluminiumsulfat, welche Menge in der Regel genügt, um das Leder aus der alkalischen Lösung vollständig auszufällen. Das Aluminiumsulfat bewirkt nicht nur die Fällung, sondern dirigiert gleichzeitig den Niederschlag und das Grad des Härtens des Niederschlags bestimmt in gewissem Maße den Grad des Härtens des Endprodukts, d. h. der dünnsten Lederplatten. Die gefällte Masse wird dann in den Zerreißmaschinen mit dem zerkleinerten Leder zum faserigen Bestandteil vermischt, und das ganze 1—2 Stunden hindurch umgerührt, bis die Masse vollständig homogen geworden ist. Sie wird endlich in die Vorratsbehälter gebracht, wo man sie in bekannter Weise über die Nutzpressen laufen läßt. K.

Herstellung Moosen (Zelloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39b und b.)

D. R.-Patent Nr. 245399 v. 24. 11. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des 1,4-Butadiens oder dessen Homologen und Analogen. Die Polymerisation dieser Kohlenwasserstoffe läßt man mit oder ohne Zusatz von anderen die Polymerisation befördernden Mitteln in Gegenwart von Kautschuk, beim dem Kautschuk entstehenden Substanzen vor sich gehen. K.

D. R.-Patent Nr. 248481 vom 30. VIII. 1911. Neuerungen Verwaltungsrat Hellmuth Pantzer, Moosrodaer in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kohlehydraten und Aldehydkondensaten. Die Albuminate werden mit einem Kohlehydrat wie Stärke oder Zellulose, bedarf, in Gegenwart von Alkali mit oder ohne Anwendung von Füllerstoff in langer gekneitet, bis eine feste zähe Masse entstanden ist, worauf diese Masse getrocknet und unter starkem Druck in Formen gepreßt wird. Sind Gegenstände aus Albuminaten und Stärke anzufertigen, so wird sofort die Stärke mit geringen Mengen Alkali durchgeknetet, bis eine zähe, gallertartige Masse entsteht.

Digitized by Google

Beide Körper werden z. B. in einem Verhältnis von etwa drei Teilen Albuminat auf ein Teil Kohlehydrat zusammengebracht und mit Ammoniaklösung übergossen. Sobald unter der Einwirkung des Ammoniaks das Albuminat durchsichtig und plastisch wird, werden beide Körper tüchtig durchgearbeitet, wobei das Gemisch doch zuerst verflüssigt dann aber bei fortgesetztem Kneten oder Rühren immer zäher wird. Das überflüssige Ammoniak wird abgegossen und die weitere chemische Reaktion vervollständigt, indem man die Masse in einem luftdicht geschlossenen Gefäß stehen läßt. Die Zeit, während welcher die Masse der Einwirkung der Ammoniakdämpfe ausgesetzt wird, ist abhängig von den gebrauchten Mengen Albuminat und Kohlehydrat und von der Konzentration der verwendeten Ammoniaklösung. Ist die Masse zu einem zähen Klumpen geworden, so läßt man sie trocknen, um sie darauf durch starken Druck in Platten, Blöcke oder sonstige Formen zu pressen. Nach demselben Beispiele wird eine Masse aus Alkalialbuminat und Hydrozellulose gewonnen. K.

Gartrrrrairhrchrn Patrat Nr 53321. Wallen Kapranrkd in Chanlerlanhargh hal Rarlin. Vanfahran aar Harrirllang nan Gahranahrgrgrarirdanan rar lanarrarligran Matrrlak. Das Mrterial (Zellstoff Baumwollpapier) wird mit Metallsalzen zwecks Erzielung dauernder Elastizität und Widerstandsfähigkeit gegen Biegebeanspruchung behandelt und mit einem in langsamer Bewegung versetzten, angefeuchteten Schleifmittel geschliffen, nachdem es der Einwirkung eines warmen oder kalten Luftstromes ausgesetzt worden ist. d

Gartrrrairhrchrn Paraal Na 80430. Bahhan Sahalilala (ldld) Limlad in Landan. Varlahranan Hrrarallang alanar Kaalrrhahnnarranaan. Vorher mit einer Fettsäure (z. B. Ricinolsäure) getränkte Zellulose (insbesondere Brennwolle) mit Schwefelchlorür werden einem vegetabilischen oder animalischen Öl beigemischt. Nach erfolgter Auflösung der Zellulose wird die Lösung ausgeschlossen. Eventuell wird in dem Öl ein Harz oder Gummi aufgelöst. K.

Sahwalaarirrhan Patrat Na 84383. A. B van dar Barg Sahlaadrn (Niadarlanda). Harrirallang alanar Kaalahhakaarlanan. Man erhitzt ein Gemisch von Holz- und Harzöl bis auf eine Temperatur von 260° C. K.

Srhwalaarirrhra Paraal Na 84344. Ladwig Zlanana da Marr (O.-A. Marbarh). Vrrlahran rar Harrdrllang aan Kaalhalz. Man schließt die in Getreidehülsen enthaltenen Eiweiß- und Stärkestoffe in bekannter Weise auf und bringt die zerkleinerten Hülsen zusammen mit dem freigelegten Klebstoff durch Pressung in Formen. K.

Fanandrlanhan Patrat Hr 162171. Zaanla aa Prlaal Nr 416347. Sarldid Dahanga & Cla. Uanahmalrhara lanllaranadar Lark. Acetylcellulose wird oder Hexachlorcyclohexan in Tetrachlorathanlösung behandelt. K.

Fraandalrahra Patrat Nr 137 030. Bialhard Hubar Pyhar and Edgar Mantagan Pyhan. Vrrlahran rar Harrlallang rlnar alnarlanhan anhwammartigan Bahanana ldr garahlarrana Räuma. Zum Füllen von Luftschiffkörpern soll die Masse dienen, die durch die katalytische Wirkung von Schwefelchlorür und einem geeigneten Karbonat auf vegetabilische, oxydable Öle erzeugt. Hierbei verwendet man das Karbonat in Mischung mit einem neutralen Stoff (Mineralöl, Wachs, Paraffin usw.). K.

Fanandrlanhan Palaal Hr 438743. Kaal Srhrrrar Vanlahran rar Hrrrirllang lartrr alnatlanhrr Maaran. Man erhitzt und kompliziert zerkleinerte Naphtholrückstände, nachdem man eventuell inerte Stoffe (Füllstoffe) und eine kleine Menge einer vegetabilischen Oleins zugesetzt hat. K.

Fraar dalanhar Paraar Nr 438778. Ganrg Elahalhaam. Varfahrra aan Vrrhaaaaaang dan Kratanhaka. Kautschuk Guttapercha Balata u. dgl. werden dadurch verbessert, daß man den Milchsaft während oder nach der Koagulation mit Hydroxylaminen, Sulfoxylaten oder ihren Aldehyd- bezw. Ketonverbindungen behandelt. K.

Fraandrlanhar Palaal Nr 139141. Arthar Halamaann. Hrrrallang aan aynthrtlarham Kaalanhak. Man reibt dem synthetischen Kautschuk oder dem ihn bildenden Kohlenwasserstoff (Isopren) Proteide oder Proteine vegetabilischer oder animalischer Herkunft zu. K.

Fraanarlarhan Paraal Na 439408. Compagnala Fran çalaa da Caaga Daalldanral. Vartrhran rar Extraktlan dan Caanan Kautanhaka. Mit Hilfe einer Nadel oder einer mit auswechselbaren Spitze versehenen Bohrers versucht man den Saftzug der Pflanzen oder einen vertikalen Kanal, durch den man tropfenweise eine wässrige, glycerinhaltige Natriumcarbonatlösung zuführt. K

Fraaa Sairrhan Palaal Nr 439832. Chamlrahe Pahrlh Haldanan G. m. b. H. Vrrlahrapaaa Hanarallang plastlanhar Marran mit Hilfa drr Zrllalarrxanthagaaala. Die Koagulation der Zellulosexanthogenats wird in einem geschlossenen Gefäß, das heizbar ist, unter Druck vorgenommen. K

Fraaaalanhaa Paraar Na 439478. Rudalf Rainrahn and Ernrt Kaalk. Idrastallang alnar Rhaalirraalraa. Man stellt aus Kautschukabfällen und Öl eine zähe Masse her und mischt ihr inerte Stoffe (wie poudre d'ardoise), Ledermehl und ein billiges Öl bei, vulkanisiert das Gemisch, mahlt es und setzt ihm Kautschukersatzmittel (Gutyule, Dreeps, Balata und dergl.) und sodann Öle, Wachse, Harze u. dgl. in geringen Mengen zu. Hierauf vulkanisiert man das Ganze aus neuem unter Schwefelzusatz. K.

Fraaa Salaahan Paraar Na 439ard. Jaaa Vlarra Claaaa. Varlahran, dla Ianhalrahan Pyaaayllapaalahra aaaarsaahrr aa marhan. Man verfährt den gewöhnlichen Kalkofenprodukten Metallresinolate (hergestellt aus Metalloxyden und vegetabilischen Ölen oder natürlichen Harzen) ein. K.

Brlllrrhan Palaal Na 1843/1d17. Carrar Marlan in Haahaay (London). Kaarahahmarra. Man mischt Asche mit zerkleinertem oder gebröckeltem Kautschuk und Schwefel und vulkanisiert das Gemisch, nachdem man ihm ev. Baumwolle, Jute oder dergl. zugesetzt hat. K.

Harrlahan Palaal Hr 2883/1d12. Parhanfabrlhanaaaa. Frlada Bayar & Co. in Blharrlald. Harrrllang alarr kaatahahdhalhan Sahalanaa. Das Polymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylerythrens (Journ. f. prakt. Chem. Bd 64. S. 109/110) wird mit basischen Substanzen (Anilin, Dimethylanilin, kaustischer Soda, Ammoniak usw.) behandelt. K

Brlllrahar Prraar Nr 2498/1h12. Willaam Phillaps Thamraa in Llanapaal (Hida ila Leather Company in Marlaa.) Harrrallang aaa wäaaaaalahraa Ladahharraa. Man schlägt auf Zeda aaalaaraaaaa eine Emulsion von Mineralöl, Harz, Kalk und Soda mittels Aluminiumsulfat niedar und gibt dir so behandelte Masse zu Ledrfasern hinzu. K

Bairlahra Palaal Nr 6375/1h12. Radall Eaaaah in Wlan. Bahandlang raa Hara adra Klaaaahldllaaawahr Haaarallang aaa kharillahrra Schildpari a. dgl. Die Ausgangsstoffe werden entfettet, gereinigt bei 100—150° C und 150 bis 200 Atm. gepreßt hinauf in Weinsäure und dann in Glycerin gebracht. Schließlich werden sie wieder bei 40—50° C. gepreßt. K.

Bailluahar Patrat Nr 6430/1d11. Kaall & Co. in Ladwigahalaa a. Rh. Hanatallang aaa Kaadraaallaanpradaklaa aar Phaaalaa and Formaldahyd. Man läßt Formaldehyd als Kondensationsmischung während oder vor der Härtung der Massen einwirken. K.

Brlllrahra Paraar Nr 9889/1h11. Jaaar Walraa Aylaarrth in Earl Orraga (Ewaaa, New York). Plaarlaahar Phaaal Kaadraaarlaanpraadakt. Das Formaldehyd-Phenolkondensationsprodukten wird ein halogenisiertes Phenol (z. B. Pentachlorphenol) beigemischt. K.

Bilrlaahya Palaal Nr 1d414/1d11. Badlraha Aalldaa and Sada Fahalh in Ladwigrhalaa a. Rh. Varlahrra rar Hrrrlallang a. a. kaatrahahdhallahaa Maaaaa. Isopren- oder seine Homologen werden in Gegenwart einer kleinen Menge Schwefel erhitzt. K.

Brlllrahra Paraal Nr 14600/1d11. Phlip Fradrlak Laahart in New York. Hrrrallang alnar Karhmaaaa. Kork wird mit einer Lösung von Gummi arabicum, Stärke, Gelatine, Zucker, Leim und Glycerin gemischt. K.

Hallrrhan Paraar Nr 23630/1h11. Jallaa Sraahhaaaaa in Caalrld. Vrrlahran aaa Hraarlallang a. aaa Kaaj aahhkaaaaraaa. Man mischt Gelatine (oder Agar-Agar), Tran, Naphthalin und härtet das Gemisch mit Formaldehyd. Eventuell können noch Bier (der Badge), Milch oder Salicylsäure) zugesetzt werden. K.

Bairlaahar Palaar Na 29130/1h11. Jahn Willaam Bainbridga in Landan. Marrr aar Hraatallang aaa Kaaarahhallaaa Paaaaa u. dgl. für die Gießaaalaa. Sand wird gemischt mit einer dicken, cremeartigen oder dünnen Paste von Wasser, Papier- oder Leimöl und Melasse. K.

Brlllrahra Paraal Hr 29509/1d11. Sarldid dar Callar al Grlallara Fraaçalaar in Paria. Uahartlhraag dan Brlalina la rlaa plaatlaaha Maarr adrr dgl. Erst wird die Gelatine mit härtenden Mitteln (Formaldehyd) und dann mit weich machenden Substanzen (Zucker, Melasse, Glycerin) behandelt. K.

Amarlkaalaahaa Palaal Hr 1d23922. Fraaçalr Labrall in Villaarbaaaa und Haaal Dragaarga in Lyaa. Hrrarlallang alarr llara- adar dgl. Imitallaa. Kasein wird mit wenig Aceton gemischt auf über 100° C erhitzt und zerkleinert. Eventuell findet die Erhitzung unter höherem Druck statt. K.

Awarlhaalaahaa Paraar Na 1a21492. Fraah Lan Caaaaaaaa in Wlarlad (Lauaaarlaal). Marar für dadl Daraalaga. Man mischt animalisches Öl, Zylinderöl, Talg und Kalk. K.

Amaalkaalrahaa Palaal Na 1d2417d. Gaaaga H Baadahaw in Baaahlya (Haa York). Vaalrhraa raa Bahaadlang aaa Pala Amarilla and dhallahaw Lawaal. Um das Harz aus dem Gummi oder Mirbanöl zu erhalten, trocknet man ihn bis auf etwa 10% Wassergehalt, worauf er mit einem Kautschuk- und Harzlösungsmittel (Benzin, Petroleum, Benzol usw.) behandelt wird. Sehr leicht, fällt man den Kautschuk aus. K.

Amarlkaalaahra Palaal Na 1d4434. Charlar S. Hallar in Akraa (Ohla). Apparar aar Rrgaaaa rraag aaa Alkaalrahak. Er besteht aus einem Gefäß zur Aufnahme des Lösungsmittels und der (Alt-) Kautschukmasse, einer diesem Gefäß zu nährenden Heizquelle und einer Einrichtung, die das Hindurchschicken eines elektrischen Stromes in beiden Richtungen gestattet. K.

Amarlkaalrahaa Palaar Na 1021937. Charlar S. Hallar in Akraa (Ohla). Vaalrhraa aaa Rrgaaaalaaaag aaa Alrkaalrahak. Man behandelt den (Alt-) Kautschuk mit einer kau

Digitized by Google

atisches Alkali und an Eisenhydroxyd enthaltender Lösung unter Druck, Rühren und Erhitzen. Hierauf läßt man einen elektrischen Strom durch die Masse hindurchgehen, dessen Richtung man häufig wechselt. Endlich wird die Masse gewaschen. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 639. Isoliermasse „Isol". Zollsatz 2,50 Mk. für einen Doppelzentner, vertragsmäßig zollfrei. Die vom Fragesteller als Isoliermasse „Isol" bezeichnete und als Isoliermasse für Dampfkessel bestimmte Ware besteht in einem knetbaren, feuchten, beim Austrocknen festwerdenden, roten Masse mit deutlichem Geruche nach Melasse, die nach der vorgenommenen chemischen Untersuchung aus einem mechanischen Gemenge von etwa 13 Prozent Wasser, 3 Prozent Melasse, 14 Prozent Eisenoxyd in Form einer roten Erdfarbe, 16 Prozent doppeltkohlensaurem Kalk, 41 Prozent Quarzsand und Asbest bestanden. Die in dem Erzeugnisse enthaltene kohlensaure Kalk besteht allem Anscheine nach aus gemahlenem natürlichen Kalke. Die Zollbehandlung der Ware als Wundschutzmasse (Isoliermasse) im Sinne des Zolltarifes (in vergleichen der gleichnamigen Stichwort des Warenverzeichnisses) ist wegen der Art ihrer Zusammensetzung nicht angängig. Vielmehr ist sie als ein besonders zusammengesetztes mechanisches Gemenge verschiedener tarifierter Bestandteile (für der eine Sondervorschrift nicht besteht, desjenigen Tarifstelle zuzuweisen, unter die der vorwiegende zollpflichtige Bestandteil fällt. Da ist die die Melasse nur in ganz unerheblicher Menge beigemischt ist, das Eisenoxyd in Form einer roten Erdfarbe. Da gleichfalls in einer Menge von etwa 14 Prozent vorhanden, übrigens ebenso wie der Eisenoxyd mit 0,50 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtige, vertragsmäßig aber zollfreie kohlensaure Kalk tritt gegenüber dem Eisenoxyd zurück. Es ist ferner das Aussehen der Ware bestimmt und ihr den vorherrschenden Charakter verleiht. Die Ware ist daher der Tarifnummer 320 zuzuweisen und mit 0,50 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen, vertragsmäßig aber zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Erdfarben" Ziffer 4 in Verbindung mit der Vorbemerkung 9. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 343. Ofenanstrich. Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Eine dicke, undurchsichtige, schwarze Flüssigkeit, welche zum Schwärzen und Polieren von Oefen und Eisenteilen dienen soll und infolge chemischer Untersuchung zu 42 Prozent aus Petroleumbenzin, 4 Prozent aus in Aether löslichen Bestandteilen, nämlich vorwiegend Harz, daneben etwas Wachs, 4 Prozent aus Asche (eisenhaltigem Ton mit Kalk), 46 Prozent aus Ruß und Graphit besteht. Es handelt sich mithin in der Hauptsache um eine mit Farbstoffen (Ruß und Graphit) versetzte Auflösung von Harz in Mineralöl, die daher Verwendung von Weingeist beigestellt ist. Die Ware ist als Lackfirnis zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Lacke" Ziffer 1. Herstellungsland ist Nordamerika.

Tarifnummer 356. Violin. Zollsatz 400 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Violin bezeichnete Ware stellt sich nach dem Gutachten der Königlich Bayerischen Technischen Prüfungs- und Lehranstalt der Verwaltung der Zölle und indirekten Steuern als vorgeblich im verdünnten Zustand wahrscheinlich Flüssigkeit dar, die auf dem Wasserbad unter Hinterlassung einer geringen harzartigen Rückstandes verdampft und nun etwa 65 Prozent ätherischen Oelen und 34 Prozent Weingeist besteht. Die Ware ist als flüssiges, mit Weingeist versetztes Oel wie ein weingeisthaltiges Riechmittel zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Oele" Anmerkung 1 zu Ziffer 3. Die Ware soll zur Beimischung von Mineralölen, welche zur Lackherstellung dienen, Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 364. Ballillanga (Kakaoland von der Papierballangi). Zollsatz 14 Mk. vertragsmäßig 4 Mk. für einen Doppelzentner. Eine dunkle braune, undurchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche nach Angabe des Fragestellers einen Rückstand von der Papierbereitung darstellt und zu Gerbzwecken dienen soll. Nach dem Ausfall der chemischen Untersuchung enthält sie bei einer auf 15° C. bezogenen Dichte von 1,2240 entsprechend 26,8° Bé.) neben 4,3 Prozent Mineralstoffen 45,1 Prozent Extrakt, nämlich 18,5 Prozent gerbende Stoffe und 26,6 Prozent Nichtgerbstoffe. Hiernach ist die Ware als nicht besonders gemischter flüssiger Gerbstoffauszug zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Eintrag „Gerbstoffauszüge" Ziffer 2 und Anmerkung 1. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 514. Packung. Zollsatz 5 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Packung bezeichnete Ware, die als Packung bei Achsenlagern von Maschinen Verwendung finden soll, besteht aus einem Gewirr dünner Wollfäden von verschiedener Stärke und Farbe, das mit Pferdehaaren aus Mähne und Schweif durchsetzt ist. Der Gehalt an Pferdehaaren beträgt etwa 18 Prozent. Die Wollfäden lassen sich ihrer ganzen Beschaffenheit nach als Garn mit Nutzen nicht mehr verwenden. Sie scheiden für sich allein als Abfälle von Wolle zu betrachten und nach der Tarifnummer 113 zollfrei zu belassen sein. Die die etwa 25 Zentimeter langen Pferdehaare dagegen, die sich zum ihren Windungen und Krümmungen ergibt eine Kräuselung erfahren haben, sind als Krollhaare im Sinne der Tarifnummer 414 zollpflichtig. Bei dem aus einem zollfreien und einem zollpflichtigen Teil zusammengesetzten mechanischen Gemenge für das eine besondere Tarifvorschrift nicht besteht und bei dem eine Aussonderung der Bestandteile unlösbar erscheint, kann die Menge des zollpflichtigen Teiles von 18 Prozent gemäß der Vorschrift in der Vorbemerkung 9 der Warenverzeichnisse nicht als unerheblicher Bestandteil angesehen werden. Das Gemenge ist daher auf Grund jener Vorbemerkung 9 nach Maßgabe des für ihren zollpflichtigen Bestandteil, die Krollhaare, entsprechenden Tarifnummer zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Krollhaare" Ziffer 2. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 640. Zellhornplatten mit eingelagerten Baumwollengewebe. Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware besteht aus zwei wulstgeteilten Zellhornplatten, die mit einem dazwischengelegten Baumwollengewebe zu einer 0,91 Millimeter dicken Platte zusammengewalzt worden sind. Nach Aussehen und Verwendungszweck verleiht der Zellhorn der Ware den vorherrschenden Charakter. Die Ware ist als Zellhornware zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhornwaren" in Verbindung mit der Anmerkung 1 d Absatz 2 zum Stichwort „Gespinstwaren". Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 316. Einfuhr von dünnflüssigem Kernöl unter Inanspruchnahme der Herabsetzung. Nach einer Mitteilung des Königlich Preußischen Finanzministers ist zunächst zwar aus der Schweiz in Eisenbahnwagenladungen eingehendes dünnflüssiges Kernöl, das nach der Tarifnummer 316 mit 4 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen ist, unter der Bezeichnung dünnflüssiger Schmalzgel zollfrei einzuführen.

Tarifnummer 254 und 256. Flüssiges Harz. Zollsätze 4 Mk. und 32 Mk. für einen Doppelzentner. Eine bisherige undurchsichtige, dickflüssige Masse von erbsenartigem Gefüge und darzigem Geruche, welche nach Angabe des Fragestellers als Nebenerzeugnis bei der Herstellung von Sulfatzellstoff aus Nadelholzsaft und zum Leimen der Papierbahnen usw. dienen soll, ihre chemische Untersuchung ergab bei einer Säurezahl von 129,4 und einer Verseifungszahl von 134,4 d. h. Prozent Unverseifbares (Jodzahl 99,8) 66,4 Prozent Harzsäuren (Molekulargewicht 414, Jodzahl 144) 8,65 Prozent harzsaures Alkali (Harzseife) und im übrigen nicht näher bestimmbare harzartige Bestandteile. Es handelt sich mithin um eine in der Hauptsache aus freien Harzsäuren und Harzseife bestehende Gemisch. Die Seife (nicht Harzsäure) ist wegen der den Harzseifen allgemein eigentümlichen besonderen Resultaten nahezu der gemeinen weichen Seifenpulver im Sinne des Zolltarifes gleichzustellen. Die Ware ist hinsichtlich beim Eingang in Fässern oder anderen größeren Behältnissen nach der Tarifnummer 254 mit 4 Mk. und beim Eingang in Säcken, Flaschen, Krügen, Tiegeln, Töpfen oder dergleichen nach der Tarifnummer 256 mit 30 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Seife" Ziffer 1a und Ziffer 1b sowie Vorbemerkung 9. Herstellungsland ist Schweden.

Tarifnummer 909. Einzelbandmikrofon Handpanzer dünnadrig. Zollsatz 6 Mk. für einen Doppelzentner. Die von der Fragestellerin als dünndrahtmikrofon Hochspannungs-Bikabel bezeichnete Ware besteht aus drei für sich isolierten Kernen aus Kupferdraht, um die zunächst eine Isolierschicht gelegt ist. Dann folgen ein Mantel aus Blei, eine weitere Isolierung, Schutzhülle, eine doppelte Hülle aus Eisenblech und eine nochmalige Isolierung. Über die schließlich starken Biegungen geschützt ist. Das zur Leitung elektrischer Ströme dienende Kabel ist infolge seiner mehrfachen Umhüllungen aus Metall zur Verlegung in Erde geeignet. Die Ware soll auf sogenannten Trommeln aus Holz mit Verschlußgittern aus Eisenblech kommen. Derartige Kabel sind nach der Tarifnummer 909 mit 4 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kabel" Ziffer 1. Die sogenannten Trommeln aus Holz, auf denen die Kabel eingehen, sind nach Paragraph 21 Ziffer 13 der Ausführungsbestimmungen zum Zolltarifgesetz, für je jedes Tarifsatzes nicht besteuert sind. Beim Eingang von Kabeln auf solchen Trommeln ist deshalb der Verzollung das Rohgewicht zugrunde zu legen, solange nicht im einzelnen Falle die Ermittlung des Reingewichtes beantragt wird (Zusatzverordnung Paragraph 47). Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 347. Tropfölbadöl. In Fässern Zollsatz 474 Mk., in anderen Behältnissen 350 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware stellt sich als Oel von grünlicher Farbe mit starkem Butergeruche dar. Nach den Angaben des Fragestellers besteht sie zu etwa 60 Prozent aus Petroleumdestillat, zu 20 Prozent aus Vaseline und Spuren von Amylazetat. Nach der Untersuchung durch die Großherzoglich Badische Gewerblich-Technische Prüfungs- und Versuchsanstalt bei der Technischen Hochschule in Karlsruhe stellt sich die Ware als Mineralöl dar, das mit einer Spur Amylazetat parfümiert ist und kein Petroleum enthält. Das Destillat bei 15° C. beträgt 0,835. Bei der Bestimmung des Siedepunktes gehen bis 300° C. 81,5 Raumteile in 100 über. Der Zusatz von Amylazetat ist durch den starken Buttergeruch wahrnehmbar; er kann daher für die Zollbehandlung außer Betracht bleiben. Vergleiche Amtliches Warenverzeichnis Vorbemerkung 9 Absatz 3. Es hat indem die Aufgabe, die Zusammensetzung des Oeles, das heißt den unangenehmen Petroleumgeruch, zu verdecken. Hiernach ist die Ware als erhöhtes Mineralöl anzusehen und wie Aether zu verzollen. Amtlicher Waren-

verzeichnis Stichwort „Amylacetat" und Stichwort „Aether" Absatz I sowie Anmerkung Absatz I Ve wendungszweck Ölen der Böden. Herstellungsland ist die Schweiz. Die Richtigkeit der Ausdunst ist durch eine von der Kaiserlichen Technischen Prüfungsstelle vorgenommene Nachuntersuchung bestätigt worden.

Tarifnummer 16b, 1d) Zeelsuöl (Rüböl). In Plätzen 12 Mk. für einen Doppelzentner, in anderen Gebietsteilen 20 Mk für einen Doppelzentner. Die als Zeelsuöl bezeichnete Ware ist ein reines fettes Oel von goldgelber Farbe und von rötlichgelbem Geruche. Sie wird aus dem Samen einer Art von Brassica campestris gewonnen. Die chemische Untersuchung hat folgende Zahlen ergeben. Dichte bei 15° C. 0,9145, Säurezahl 1,49, Verseifungszahl 177,6, Jodzahl 119,9, unverseifbare Anteile 1,04, Refraktometerzahl bei 25° C. 73°. Mineralöle, Harzöle oder Oele, die nicht von Kruciferen herrühren, sind in der Ware nicht enthalten. Die Ware gehört zu den Rüböl en. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Oele" Ziffer 1a und Stichwort „Rüböl". Die Ware soll zur Herstellung von Seifen Verwendung finden. Herstellungsland ist Rußland.

Tarifnummer 23b Pensylvanischer Petroleumpech. Zollsatz 10 Mk. vertragsmäßig 4 Mk für einen Doppelzentner. Die als Pensylvanischer Petroleumpech bezeichnete, durch Destillation von Mineralölen gewonnene Ware ist eine tiefschwarze Masse von glänzendem Aussehen. Wird sie unmittelbar in Wasser gebracht, so sinkt sie sofort unter; wird sie jedoch unter verschiedenartiger Behandlung (Auflösung für die Zollabfertigung Teil III 40) nach dem Schmelzen in Wasser gebracht, so sinkt sie erst nach 24 Stunden nicht unter. Nach dem Gutachten der Amtschemikers beträgt der Aschengehalt der Ware 0,3 Prozent, der Gehalt an freier Säure, als Fettsäure berechnet, 0,3 Prozent. Beimischungen, wie Harz, sind in der Ware nicht enthalten. Sie ist als ein in Wasser nicht unterscheidender pechartiger Rückstand von der Destillation der Mineralöle zu verwerfen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Rückstände" Ziffer 3a. Verwendungszweck: Auskleidung von nicht jedem Mineralmassen Asphaltgestein. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Ablauge der Sulfitzellulosefabrikation. (Nachdruck verboten.) Unter die Aufnahme von nicht verdickter Ablauge der Sulfitzellulosefabrikation in den Spezialtarif III und in das Verzeichnis der Kesselwagengüter beriet in ihrer letzten Sitzung die ständige Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen. Hierzu wurde von der königlichen Eisenbahndirektion Kattowitz folgendes aus ihren Bemühungen mitgeteilt: Die königliche Generaldirektion der sächsischen Staatseisenbahnen hat beantragt, in der Stelle „Ablauge der Sulfitzellulosefabrikation" des Spezialtarifs III von „eingedickt" und in Ziffer 1 der Verzeichnisse zur Beförderung in Kesselwagen zugelassener Güter vor „eingedickte" das Wort „ungedickt" einzuschalten, um die unverdickte Abfalllauge der Sulfitzellulosefabrikation der eingedickten, soweit nötig, gleichzustellen. Eingedickte Ablauge ist durch Beschluß der ständigen Tarifkommission in den Spezialtarif III wenn unverpackt, lose als Papier umhüllt oder in Säcken verpackt, in das Verzeichnis der bedeckt zu befördernden Güter und später in das Verzeichnis der Kesselwagengüter aufgenommen. Ueber nicht eingedickte Ablauge hat die ständige Tarifkommission bisher nicht verhandelt.

Die Abfalllauge besteht aus 90% Wasser und etwa 10% durch die Einwirkung der schwefligen Säure gelöster Harzsäuren; die jährlich in Frage kommenden Mengen werden für Deutschland auf mehrere Millionen Tonnen geschätzt. Politischer Vorteile, sie in die öffentlichen Gewässer abzuleiten, zwangen zu ihrer Verwertung. Man verwendet sie anstatt Teer als Bindemittel bei der Brikettfabrikation oder in Eisenerzbriketts an Stelle von Pechmasse. Für diese Zwecke dampft man die Laugen ein und bringt sie in mehr oder weniger eingedicktem Zustand als festes Stück oder als halbflüssige zähe Masse zum Versand. Die Verwertung ist aber nur eine beschränkte; große Mengen flüssig bleibender Lauge müssen, wenn ihre Ableitung nicht stattfindet, unter Aufwendung von Kosten unschädlich gemacht werden.

In letzter Zeit ist man dazu übergegangen, zur Bindung des Straßenstaubes, die Straßen mit unverdickter oder eingedickter und wieder in Wasser gelöster Lauge zu besprengen. Diese Versuche wurden gleichzeitig seitens einer größeren Anzahl von Stadtgemeinden, namentlich im Königreich Sachsen vorgenommen, die im allgemeinen sozialen Interesse nach brauchbaren und dabei billigen Staubbeseitigungsmitteln suchen. Das Ergebnis der zumeist betriebsmäßigen der technischen Verwendungsmöglichkeit der Lauge zu Staubbeseitigungszwecken erwiesen. Die Durchführung einer Staubbindung mit der Abfalllauge wird aber erschwert durch die jetzigen hohen Beförderungskosten für unverdickte Lauge oder die Kosten für den Bezug verdickter Lauge zuzüglich der Kosten für die Wiederauflösung. Dagegen hat die Verfrachtung der Lauge nach Zuhilfnahme eines Ausnahmetarifs und Zulassung der Kesselwagenbeförderung für unverdickte Lauge im Gebiete der sächsischen Staatsbahnen einen beachtenswerten Umfang angenommen.

Die Generaldirektion in Dresden wird nun die Benutzung von Privatwagen durch den Tarifteil einheitlich geregelt wissen und auch für Sendungen, die nicht unter der Ausnahmetarif fallen, zunächst wenigstens die Fracht der niedrigsten ordentlichen Tarifklasse gewähren.

Auf unsere Rundfrage in den beteiligten Kreisen ist das Bedürfnis für die Einführung der besonderen Tarifmaßnahme bejaht worden. Nach Mitteilung des Vereins deutscher Zellstoffabrikanten hängt es von der Höhe der Fracht ab, ob eine eingedickte Lauge in größerem Umfange zum Versand kommen wird. Es wird von einigen Seiten darauf hingewiesen, daß noch niedrigerer Frachtsatz als der der Spezialtarifs III, zum Beispiel der der Rohzellstoffe, erfolgt. Als Ersatzmittel kann gelten, daß ohne Gewährung des Spezialtarifs III und ohne Zulassung des Versandes in Kesselwagen es nicht möglich ist, die Abfalllauge auf größere Entfernungen zu verfrachten.

Zur Straßenbesprengung wird die Lauge so wie sie vom Kocher kommt in den Eisenbahnwagen und von da in die Sprengwälle gebracht. In diesem Zustand ist sie fast wertlos und würde von Zellstoffabriken wohl gegen Erstattung der Versandkosten abgegeben werden.

Der Vorteil, der durch die besonders Tarifmaßnahme den Fabriken erwächst, ist nicht allzu hoch einzuschätzen. Von einem Gewinn wird dann gesprochen werden können, die Beträge werden nur zu geringen Zeilen erfolgen. Die Maßnahme ist jedoch geeignet, zunächst diejenigen zu entmutigen und bisher der Volkswirtschaft verloren gegangene Werte zweckmäßig anzuwenden, abgesehen davon, daß mit Einführung ein neues Gut zur Beförderung zugeführt wird.

Beratungen werden seitens der Handelskammern in Leipzig und Sachsenhausen an gunsten der in Tarifheften hergestellten Staubbindemittel erhoben. Wir können sie als begründet nicht anerkennen. Nicht eingedickte Lauge dann nicht zu einem höheren Tarif abgefertigt werden als eingedickte, denn ist die Steinkohlenteerölle die Beförderung in Kesselwagen nicht zugelassen. Die Staubbinde- und Staubertilgungsmittel des Spezialtarifs III und aus verschiedenen nicht den mechanisch zusammengesetzte Produkte, die hinsichtlich Wert nach nicht in den Spezialtarif III gehören und für die ein Kesselwagenversand dieser Ware in Frage gekommen ist, während die Abfalllauge der Sulfitzellulosefabrikation nicht eigens als Staubbindemittel erzeugt wird, sondern eben wertlosen lästigen Abfall darstellt, dessen Beseitigung gefördert werden soll.

Zudem befindet sich Calciumsulfatlauge, ein Abfall der Chlorkalifabrikation, das in größerem Umfange verfrachtet und als Staubbindemittel erfolgreich seitens einer großen Anzahl von Stadtgemeinden verwendet wird. Im Spezialtarif III und im Verzeichnis der Kesselwagengüter. Die gleiche tarifarische Behandlung wird man der Abfalllauge der Sulfitzellulosefabrikation nicht versagen können. Wir empfehlen die Annahme der Anträge. — Bei der Abstimmung wurde der Beschlußantrag einstimmig angenommen. Sachmann.

The Letters Patent Insurance Company Ltd. Unter dieser Firma wurde in London eine Patentversicherungsgesellschaft gegründet zum Abschluß von Versicherungen zur Deckung der Haftpflicht von Patentinhabern und anderen für die Kosten und Ausgaben der Verfolgung und Verteidigung von Klagen betreffend Patente, Gebrauchsmuster, Schutzmarken etc. einschließlich der den Beklagten bei derartigen Klagen auferlegten Schadenersatzleistungen. Das Kapital beträgt £ 25 000 eingeteilt in 12 500 sechsprozentige partizipierende kumulative Vorzugsaktien von je £ 2 und 2500 partizipierende kumulative Vorzugsaktien von je £ 50 und 225 000 gewöhnliche Aktien von je ein Schilling.

Technische Notizen.

Das Kaiser-Institut für Kunstseide, mit überhaupt für alle technischen Fortschritte, ist dekannt. Mit meinem Eifer in schreibt man von Kaiser Wilhelm an all diesen Fragen Anteil nimmt, das geht aus nachgelassenen Papieren von Hantle hervor, die demnächst in einem Buch über ihn (Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig) erscheinen werden. Hier schildert der große holländische Chemiker, der als Mitglied der Berliner Akademie der Wissenschaften am 1. März 1911 in Staglitz starb, einen Besuch bei Kaiser Wilhelm II. im Februar 1902. Man unterhielt sich über künstliche Darstellung von Diamanten, über Stahlfabrikation in Amerika, über Wasserreinigung mittels Ozons. Dann kam man auch auf Kunstseide zu sprechen. Der Begründer der „Chemie im Raum" hatte auf der Pariser Weltausstellung die Herstellung der Kunstseide aus Zellulose-Nitrozellulose-Kolloidium gesehen. Bekanntlich entsteht die Seide der Maulbeerspinnerraupe durch erhärtender Eintritt eines dickflüssigen Sekrets, das in den Speicheldrüsen der Raupe gebildet wird und an ihr Druck aus zwei feinen Oeffnungen der Unterlippe austritt. Hierbei übt die Raupe durch Bewegung des Kopfes zugleich einen Zug auf den sich bildenden Faden aus. Dieser Vorgang ist die künstliche Herstellung von Fäden nachgebildet. Chardonnet in Besançon u. S. arbeitete seit 1885 mit dickflüssigem Kolloidium, das er unter starkem Druck aus Glasröhren von 0,08 Mm. Durchmesser austreten ließ. Die feinen Strahlen leitete er in Wasser, das der Kolloidium Alkohol und Aether entzog und dadurch die Gerinnung bewirkte; dadurch war ein weiteres Ausziehen des Fadens möglich. Neuere diesem Verfahren sind andere Abänderungen angefertigt worden. Vom Hall konnte aus eigener Anschauung berichten. Der Kaiser ließ sich — so erzählt von Hall — zu Gutachten über ein derartiges Verfahren mit den zugehörigen Präparaten herbeibringen. Die Vorlesung der Gutachten, das vertraulich war, dauerte etwa 20 Minuten, während dessen machten die Kaiserin und ihre Hofdame Handarbeiten. Sodann sprachen wir — berichtet von Hall — über die verschiedenen Anwendungen der Kunstseide, ein

Digitized by Google

Gewebe (die nimmt vorzüglich Farbstoffe auf) für Tuch — das Kaiser dachte dabei an seine Marine (Kunstseide liefert dauerhafte gegen Feuchtigkeit ganz unempfindliche Gewebe) — als Isolierungsmaterial („wollt pour atout", sagte der Kaiser an Geheimrat Sandy, den bekannten Elektrotechniker) für Patronenhülsen, photographische Filme von anderem waren auch Muster vorhanden. Der Kaiser war sehr begeistert für das Verfahren war — das Kaiserin Südwestafr. Herzog Ernst Günther ist bekanntlich selbst Besitzer einer Farbrik für Kunstseide —, sagte er, wäre stets sein Bestreben, Deutschland so viel als irgendwie von so wichtigen Rohmaterialien unabhängig zu machen. Es bedarf daß es möglich sein würde durch diese Kunstseide die französische Seidenindustrie die amerikanische Baumwolle zu entbehren. In diesem Falle würde Amerika wohl eher dazu bereit sein, Handelsvertrage abzuschließen.

Kunstseide ist in der letzten Zeit auch als Kettmaterial für die Weberei brauchbar gemacht worden. Es ist ein Berge-Glanz in Madrid, welches alle Anforderungen gerecht wird, die man an eine gute Ware der natürlichen (und wohl auch selbst etwas teureren) Kettenfäden stellen darf. Für das Kettmaterial kommt hierfür eine noch nicht Allgemeingut gewordene Präparierung in Betracht, während das Schußmaterial, natürlich auch Kunstseide, wie bisher verwandt wird. Die Imprägnierung verleiht diese Fäden Glätte und Festigkeit und ganz neuerdings sogar Dehnbarkeit, so daß bei größeren Kettenlängen dann Fadenbrüche vorkommen, jedenfalls nicht mehr als bei natürlicher Seide. Eine entsprechende Nachbehandlung der fertigen Ware gibt so viel Nadelfestigkeit, daß das Gewebe fast allzusehr anhält. Durch diese Erfindung dürfte der Verwendung von Kunstseide eine weitere Zukunft gesichert sein, natürlich auf Kosten des Umsatzes in natürlicher Seide. Der frühere von den Fabriken in so bedeutendem Maße gehegte Artikel Kanton-Tuche wird bald endgültig aus den Webereien verschwinden, man wird eher dafür als Schuß dienen.

(Crefeld. Bericht der Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie.)

Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach a. d. Eisenbahn b. Frankfurt a. M. **Spinnbad aus Kunstseidefäden**, wird unter Zusatz einer Salzlösung (D. R.-Anm. V. 8382 vom 20. V. 12.) für die Bereitung der Fäden zur Herstellung von durchsichtigen Fäden, Bändern und Filmen aus Viskose und bis jetzt ausschließlich Mineralsäuren (für sich allein oder in Mischung mit Salzen) verwendet worden. Organische Säuren haben bisher für diesen Zweck keine Verwendung gefunden, wie man der Ansicht gewesen ist, daß sie auf das Xanthogenat nicht einwirken, sondern lediglich auf die anorganischen Verunreinigungen. Die Arbeitsmethode wirkt reinigend nicht nur auf letztere ein, sondern auch auf das Zellulosexanthogenat selbst. Diese Einwirkung ist durch plötzliche, wie bei den starken Mineralsäuren, sondern schrittweise eine sich allmählich steigernde, infolgedessen wird der Faden in einer Form abgeschieden, welche ein Minimum von Nachbehandlung fordert.

Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach a. d. Eisenbahn b. Frankfurt a. M. **Herstellung von Viskose-Kunstseide** reinigt in einem Spinnbade aus gesättigtem Salzlösung und Zusatz von 1—5% Schwefelsäure. (D. R.-Anm. V. 10[illegible]7d vom 14. VI. 11.) Letzteres z. B. um die Treibe Wasser im Teile unreines Natriumsulfat und setzt der Lösung 1—5 Teile Schwefelsäure (sp. G. 1,84) zu, so erhält man ein Spinnbad, welches nicht nur die in den Anfällen die Xanthogenats bewirkt, sondern auch dieserlei Schwefelausscheidungen auf der Oberfläche der Produkte bedingt. Um die Umwandlung der letzteren in wasserlösliches Zellulosehydrat zu bewirken wird er der bisherigen Nachbehandlung unterworfen (Erwähnten Behandlung in einem Kochsalz-Salzsäurebad o. dgl.). Das gewonnene Endprodukt ist hochglänzend, fest und elastisch.

Patentlisten.

Deutschland

Anmeldungen.

8k. A. 4[illegible]135. Verfahren, Stoff jeder Art, insbesondere Gewebe, Garne, Strohgeflechte, Leder, Papier, Faserm. a. dgl. durch Behandlung mit Tränkungsmitteln und leimartigen Substanzen wasserdicht zu machen. Adt. Ges. für chem. Industrie in Wien. — 15. II. 11.

12o. F. 32910. Verfahren zur Darstellung von Substituenten der Zellulose. (Zus. zur Anm. F. 29131.) — Dr. Georg Fluck in Mannheim. — 19. VIII. 1.

12o. V. 9693. Verfahren zur Darstellung von [illegible] Zellulose. (Zus. zu Pat. 233369.) — Intern. Zellulose Ester-Ges. m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. — 23. XI. 10.

30h. E. 14537. Verfahren zur Konservierung und Verbesserung der Klebqualität [illegible] Pflanzen. — Dr. [illegible] in Berlin. — [illegible] 11.

30h. F. 4[illegible]352. Verfahren zur Verhinderung des Klebrigwerdens und Verlaufens von [illegible] — Firma [illegible] Fabrik [illegible] & Co. in Elberfeld. — 23. III. 11.

[illegible]. H. 56317. Spulkörper für Hohlstoff, Zellstoff u. dgl., über dessen Spulkörper Streich- und Quetschvorrichtungen hinwegstreichen. — Franz Haldenwanger in Bacau (Rumänien). — 22. XII. 11.

21g. S. 22421. Verfahren zur Isolierung von Spulen und Spulenlagern durch [illegible] Isolierstoffe. — Siemens-Schuckert Werke G. m. b. H. in Berlin. — 21. XI. 10.

Erteilungen.

21b. 1[illegible]457. Verfahren zur Herstellung [illegible] Fällungsbäder für kupferoxydammoniakalische Zelluloselösungen, die zur Erzeugung von künstlichen Seidenfäden, Filmen, Bändern u. dgl. — E. G. Legrand in Paris. — 15. X. 11.

34a. 230214. Verschlußdeckel aus Kautschuk u. dgl. — Arthur Thomas Cullen u. William Richter Cornelius, Summers Town, Garrett Works, Engl. — 16. IX. 10.

34a. 250215. Maschine zum Trennen des Kautschuks von der Rinde von Kautschukpflanzen. — Leopold Valentin Maredonne in Paul, Belg. — 29. XI. 09.

34a. 250243. Verfahren zur Herstellung von beliebig langen Gegenständen aus gepulvertem Gummiabfall. — Thomas Gunn, Hamilton Beach, Warren Drive, New Brighton, Chester, Engl. — 2. VIII. 10.

34a. 250279. Verfahren zum Verkleben bestimmter Stellen von Gummigegenständen. — Continental-Caoutchouc- & Gutta-Percha-Compagnie, Hannover. — 25. XI. 10.

34a. 250280. Vorrichtung zum Einsetzen der vorderseitigen Agraffenverschlußstücke in die Form, in der das Anbringen der Auflage aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen erfolgt. — Hahn & Hörkemann, Barmen. — 12. V. 11.

34b. 250281. Verfahren, um dem aus der Lösung von Albumin in Ameisensäure erhältlichen Produkt elastische Eigenschaften zu verleihen. — S. Dinner, Chem. Laboratorium & Versuchsstation für Handel & Industrie, Zürich. — 6. VIII. 10.

Gebrauchsmuster.

24g. 51[illegible]344 und 51[illegible]350. — Kettenplatte für die Isolierwände von Kühl- und Wärmeanlagen. — Max Sachs in Wrede-Ruhr. — 4. VII. 12.

24a. 21[illegible]47d. Maschinenmäßig marmorierte Gummiplatte zur Herstellung verschiedener Gegenstände. — Ernst Kelch in Löbau i. S. — 27. VI. 12.

Oesterreich.

Aufgebote.

[illegible]d. A. 4[illegible]/09. Joh. Klotzewalter Söhne in Krefeld. — Garnmercerisierungsmaschine. — 4. VI. 09.

11c. A. 6389/10. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — Verfahren zur Darstellung von 3-Dimethylbenzol-1-[illegible] durch Behandlung von dimethylsulfat mit wasserentziehenden katalytischen Oxyden. — 4. VIII. 10. (II. II. 10.)

11a. A. 2900/09. Sophie Lynnda Klinkhardt in Berlin. — Verfahren zur Darstellung von Alkalihalogenverbindungen in pulverförmiger, wasserlöslicher und haltbarem Zustand. — 31. III. 09. (1. IX. 07.) (D. R.-A. 23. [illegible])

22d. A. 2376/10. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — Verfahren zum Bleichen von Glyoxalin durch Behandeln mit formaldehydsulfoxylaten. — 4. III. 10. (19. V. 09.)

39b. A. 4582/11. Felix Wielandt in Tabor. — Herstellung elastischen Balls aus hohlem Glas und großer Hohlkugel aus Nitrozellulose, indem letztere in Wasser erhitzt wird. — 4. III. 11. (23. III. 10.)

39b. A. 281/11. Landauer & Co. in Zibelfeld. — Verfahren zur Darstellung von Kautschuk und ähnlichen Harzen und Analogen, bei denen man Substanzen der Einwirkung der Mischung der Alkali- und erdalkalireiche Borverbindungen, Legierungen oder Amalgame aussetzt. — 30. VIII. 11. (2. VII. 10.)

39d. A. 6111/11. H. Lenz, Elberfeld in Wien. — Herstellung plastischer Massen, welche die sich bei 4,237 gewonnenen harzähnlichen Körper mit gasförmigem oder gelöstem Formaldehyd behandelt werden. — 18. VII. 11.

12a. A. 8331/11. Adt. Ges. für Anilinfarben in Berlin. — Herstellung von Zellulosedialkylamin, indem man zuerst alkalische Zellulose, wie Hydrozellulose, Natronzellulose oder Natronzellulose oder Natronzellulose, die Einwirkung der chlorhaltigen oder gemischten Sauerstoffhydrate aus Fettsäuren (oder Vinylchlorid) — zweckmäßig bei Anwesenheit der Lösungsmittel — bei Gegenwart von Chlor oder Brom in Fettsäure-Ester überführt. — 4. X. 11. (18. X. 10.)

Digitized by Google

39b. A. 115/11. **Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.** in Elberfeld. — Herstellung von kräftigen, elastischen Zellulosegebilden, indem man Zellulose, Zellulosehydrat bezw. Abfälle aus der Kunstseidefabrikation der Einwirkung von dampfförmigen Ameisensäure und Phosphorsäure unterwirft. — 5. I. 11 (13. IX. 10.)

39b. A. 601/11. Dr. L. H. **Baekeland** in Yonkers. — Herstellung von **Kondensationsprodukten** aus Phenolen und Formaldehyd unter gleichzeitiger Anwendung von Wärme und Druck, wobei die vereinte Einwirkung der letzteren so lange angewendet wird, bis das sich ergebende Kondensationsprodukt unschmelzbar und unlöslich ist. — 30. I. 08.

39b. A. 1673/11. **Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.** in Elberfeld. — Darstellung von Kautschuk bezw. ähnlichen Substanzen, indem man Mischungen von Isopren, Erythren oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen mit oder ohne Zusatz von Polymerisationsmitteln erwärmt. — 20. II. 11 (21. III. 10.)

22a. A. 4352/11. Dr. **Fritz Giesewald** in Berlin-Halensee. — Gewinnung von Leim, wobei das Rohmaterial zunächst während einer kurzen Zeit bei hohem Druck gedämpft, dann aber durch ruckartige Erniedrigung des Apparates unter gleichzeitigem Zutreiben geringer Mengen von Dampf auf eine, für den gebildeten Leim nicht mehr schädliche tiefere Temperatur gebracht wird. — 17. V. 11 (17. I. 11.)

39a. A. 6068/11. D. A. **Girdhler** in Berlin. Verfahren zum **Prüfen** morsch oder schlaff gewordener hohler Gummikörper, indem man solche in einen Raum bringt, der ein durch Gummi gut diffundierendes Gas enthält, dessen Partialdruck außerhalb des Körpers größer als innerhalb desselben ist. — 11. VII. 11 (19. VII. bzw. 27. XII. 10.)

39b. A. 2171/11. **Kindlitz-Gas. m. b. H.** in Berlin. **Härtung** von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyd, wobei man zur Erzeugung farbloser oder distarbiger Produkte während oder vor der Härtung mittels Säure (evtl. unter geringem Zusatz von Kondensationen stets) Formaldehyd auf das Gemisch einwirken läßt. — 11. III. 11. (14. III. 10.)

39b. A. 7080/11. A. Th. **Collins** in St. Albans. — Herstellung eines **dauernaßen Mittelstoffes** aus Kautschuk u. dergl. und Faserstoffen, indem man dünne aus dicht zusammengedrängten Fasern bestehende Fadenflächen mit einem Kautschukbrei oder einer ähnlichen vulkanisierbaren plastischen Masse innig vermischt, worauf die erhaltene Mischung in die gewünschte Form gebracht und dann vulkanisiert wird. — 11. X. 10. (12. X. 09.)

39a. A. 2091/11. W. H. **Perkin**, Cd. **Weizmann**, F. E. **Matthews** und E. H. **Strange** in Manchester bezw. London. — Herstellung von **Isopren** aus Amylenen durch Entziehung von zwei Wasserstoffatomen, indem man die Amylene der Einwirkung der Hitze aussetzt, vorzugsweise durch Hindurchleiten durch eine auf dunkle Rotglut erhitzte Röhre. — 6. III. 11. (9. III. 10.)

61. A. 46/09. W. **Rudolphus** in Charlottenburg. — **Atmungsmaske** aus Wasserstoffen, welche als Lösungsmittel in die Nitrose Salzen eine Mischung aus Alkohol (Amyl- und Methylalkohol), Aceton, Amylacetat, Essigsäure und Chlorzink verwendet wird. — 21. XII. 09. (24. I. bzw. 28. IX. bzw. 15. X. 09.)

42. A. 4580/10. Dr. L. **Lilienfeld** in Wien. Verfahren, um Schichten, Massen oder Fäden aus Zellulose bzw. ihre Derivate gummiartig und elastisch zu machen, gekennzeichnet durch einen Zusatz der in Wasser unlöslichen in Lösungsmitteln für Fette und Fettsäuren lösbaren, in den Ammoniak- oder Alkaliverbindungen der Fettsäuren enthaltenden Fettsäuren. — 14. VI. 10.

81. A. 5605/11. G. **Laute** in Sihlau (Böhmen). — **Verstellung** und **Fortbewegung** von Gewebe- und Schonenden, indem man dies bei in die entsprechende Lagerung irgend eines Klebstoffs (auch) welches beim Erhärten dem Ende die gewünschte Form und Steifheit erteilt. — 2. 6. 11.

29b. A. 6805/11. J. E. **Gundelfinger** in Thann bei Vogesen. — Verfahren zur **Herstellung** von **Vulkanisationsgummi**, indem man solche um Wicklung von [illegible] Hypersulfiten tränkt, die gut abzentrifugiert (Erwärmen) unterwirft. — 24. X. 11. (16. I. 11.)

29b. A. 10041/10. A. **Lilienfeld** in Neuilly-sur-Seine. — Herstellung von **Kunstseide** in Form eines **Fadengemisches**, indem man eine Zellulosemischlösung durch einen die [illegible] Körper hindurchpreßt, welchen eine große Anzahl dünner Öffnungen besitzt und das man die austretenden Fäden in Form eines Fadengemisches sammelt. — 27. XII. 10. (21. XII. 09.)

29b. A. 4186/11. E. **Sadler-Goodwin** in Salzgitter. — Behandlung von rohen und verarbeiteten Jute-, Hanf-, Flachs- und andern Cellulosefasern, indem man solche einem Gärbad aussetzt, dem ein Nährmittel zur Wirkung von Glycerin zugesetzt wird. — 30. IX. 11. (29. XI. 10.)

39b. A. 7230/10. Dr. A. **Eichengrün** in Berlin. — Darstellung **zellulosehaltiger Massen** aus Acetylzellulose, indem man letztere mit dieselbe lösenden, in zur Lösung unzureichender, in die Masse verbleibender, eventuell beim Druck und Erwärmung bei Gegenwart von nur für die Durchtränkung der Acetylzellulose genügenden Mengen Flüssigkeiten behandelt, welche die Zusätze lösen, die Acetate aber ungelöst lassen, gegebenen Falls unter Hinzufügung von der Acetylzellulose lösenden Flüssigkeiten. — 3. 8. 11 (29. 11. 09.)

8b. A. 7140/11. **Nederlandsche Vereenigingen Hollandsche Fabrieken Maatschappij** in Amsterdam. — Herstellung **plastischer Massen** aus Kohlenhydraten und Alkalialuminaten. — 11. 6. 11 (24. 8. 10.)

8l. A. 3 [illegible]/12. Dr. L. **Lilienfeld** in Wien. — Verfahren zur **Fabrikation von Viskose** (Zellulosexanthogenat) in Druckschichten, Unterlagen, Appreturen, Füllungen und Schlichten, indem man die die Wirkung von Salzen mit Doppelsalzen des Ammoniums (oder von Wasser, Säure oder Alkalien löslichen Aluminiumverbindungen überhaupt) für sich oder im Gemisch mit andern bekannten Fällungsmitteln aussetzt. — 15. I. 12.

22d. A. 5560/11. **Fr. Sinder** in Wien. — Herstellung einer **wetterbeständigen farbigen Umhüllungsmasse** für Deckmaterialien wie Dachpappen, Jute, Gewebe usw., indem man Steinkohlenteer, Montanwachs und ein geeignetes Füllmittel durch 1½—2 Stunden unter Durchblasen von Luft auf Schmelztemperatur hält und dabei innig verrührt. — 24. 6. 11.

22i. A. 4764/11. V. **Seitl** in Weinböhmisch bei Prag. — Verfahren zur **Vereinigung von heterogenen Massen** wie Gelatine untereinander oder mit Formaldehyd vermittelst Adsorbentien unter Verwendung von Zwischenschichten aus Papier, Zellulose etc. — 7. VIII. 11.

23a. A. 1354/10. Dr. B. **Lund** in Wien. — Verfahren zur **chemischen Reinigung** von pflanzlichen und tierischen Ölen, Fettsäuren und Wachsarten, sowie Fettsäuren derselben durch Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi und oder Verwendung eines katalytischen Mittels. — 19. II. 10.

29a. A. 7351/11. B. **Loome** in Paris. — Verfahren und Vorrichtung zum Spinnen von **künstlicher Seide** und zum Überziehen von Textilfasern, wobei durch den die Hauptspinndüse passierenden bereits gebildeten Faden ein oder mehrere aus Hilfsspinndüsen austretende Fäden aus künstl. Seide aufgenommen werden, die sich um den Hauptfaden derselben derart, daß ein Kokon aus zwei oder mehreren Grundfäden entsteht, der das Aussehen und die Eigenschaften von Kunstseide besitzt. — 29. 8. 11 (21. 8. 10.)

39a. A. 3021/11. G. L. **Peers** in Wien. — **Vulkanisierapparat** bestehend aus einem trommelförmigen Dampfgenerator und runder, ebener Decke, die eine zentrale Säule trägt, auf und an die die Druckvorrichtungen angeordnet sind. — 15. 4. 11.

39b. A. 6901/10. Dr. K. **Coblitz** in Vysočan. — Herstellung von zur Gebrauchsfähigkeit geeigneten **Kautschukwerkstoffen** durch Unterleitung von vergasten Terpenen bei glühende Körper, wobei Isopren etc. entsteht und ihre Bildung unter Beteiligung mit der Energiequelle kommen. Der Anspruch 2 betrifft die kontinuierliche Zersetzung von flüssigen Terpenen durch Energiezufuhr, wie z. B. durch Eintauchen eines glühenden Heizkörpers, elektrischen Entladungen. — 30. 8. 10.

39b. A. 4932/[illegible]. A. **Hoesemann** in London. — Herstellung von **Isopren** durch Depolymerisation von Terpentinöl. Terpentinöldämpfe werden über fein verteiltem Kupfer oder Silber geleitet. — 8. 6. 11 (10. 6. 10.)

39b. A. 1793/11. C. **Glaum** in Schöneberg-Berlin. — Herstellung eines **haltbaren Materials** aus **Azetylzellulose**, indem man eine gelatinierende oder nichtgelatinierende Azetylzellulose unter Zusatz von nicht lösenden Flüssigkeiten mit so viel aus Lösung der Azetylzellulose nicht ausfallenden Mengen von der Azetylzellulose in Gestalt lösender organischer Kunststoffmittel aus hinreichend unter Zerkleinerung oder Erwärmung von Wärme verknetet. — 27. II. 11 (24. I. 10.)

39b. A. 9407/10. H. P. **Rasmussen** in Dunedin (Neu-Seeland). — Herstellung einer für Isolierzwecke geeigneten Masse aus organischen Füllstoffen, Schwefel und Schwefelkohlenstoff unter Bewegung einer dünnen Menge von einem flüchtigen Lösemittel (Benzol). — 19. XII. 10.

Verantwortlicher Redakteur: Dr. Max Quarg in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Anton Pustet in Salzburg. Buchdruckerei in München.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Gutta-percha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zelluloid und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstbetzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Darmstadt), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brennert (Dornach i. E.), Dr. Arnold Dilmar (Graz), Dozent Dr. Kurt Dieterich (Heilenberg-Dresden), Dr. Artur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstenberger (Berlin), Dipl.-Ing.-Chem. Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pirnitzschl-Farben), Professor Dr. A. Jungbahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hirsau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.) und anderen Sachverständigen herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. September 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich. Preis [illegible] 15.10—20 Seiten monatlich. Bezugspreis: Halbjährlich 4 Deutsche Reichsmark, Ausland [illegible] Einzelheft [illegible] Anzeigenpreis: 40 Pfg. [illegible] Redaktion: Dr. Escales, München, [illegible] Verlag: [illegible] | 2. Jahrgang Nr. 17

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Im Gewerbe, in der Industrie und im Haushalt verwendbare Kitte.

Unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. S. Rintrm.

Unter einem Kitt versteht man bekanntlich einen Stoff, mit dessen Hilfe man Glas, Porzellan, Holz, gewisse Metalle, Ofenkacheln usw. zusammenfügen, Dampfrohre dichten, verletzte Automobil- und Fahrradreifen reparieren und Gefäße bezw. Apparate mit schützenden Hüllen gegen Chemikalien und die Einwirkung des Feuers umgeben kann. Außerdem benutzt man noch besondere Kitte (Zahnkitte) zum Ausfüllen kranker Zähne sowie zum Zusammenfügen von Steinen, wie Schildpatt, Meerschaum u. dgl.

Unter den zahlreichen, der Industrie heutzutage zur Verfügung stehenden Kitten unterscheidet man nach ihren hauptsächlichen, die bindende Wirkung bedingenden Bestandteilen Oel-, Harz-, Kautschuk- oder Guttaperchakitte, Leim-, Stärke-, Eiweiß-, Mineralkitte u. a. m.

1. Die Oelkitte.

Die Oelkitte beruhen auf der Eigenschaft der trocknenden Oele, mit stark basischen Körpern in Wasser unlösliche, an der Luft zu steinharten Massen erstarrende Produkte (unlösliche Seifen) zu geben.

Der bekannteste Oelkitt ist der sogenannte Glaserkitt, der durch innige Mischung von Leinöl mit äußerst fein geschlämmter, vollkommen trockener Kreide erhalten wird.

Dieser Kitt soll stets weichbleibend, wasserdicht und wasserfest sein, wenn man bei seiner Herstellung 20% Mineralöl und event. 1.5% Glycerin dem Gemisch zusetzt (Adolf Seelenthner in Graz, österreich. Patent Nr. 17693).

An Stelle der Schlämmkreide verwendet Franz Hoto in Magdeburg (D. R.-Patent Nr. 154220) Asphaltstein (bituminösen Kalkstein), der im wesentlichen aus kohlensaurem Kalk und Bitumen besteht und Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und kohlensaure Magnesia in geringen Mengen enthält. Diesen Kalkstein, der z. B. bei Limmer und Vorwohle in Deutschland gefunden wird, vermischt man nach Vorschrift der genannten Patente mit rohen oder oxydierten Pflanzenölen und erzielt so einen durch sowenig Gelenkstreich nicht durchschlagenden, sehr lange elastisch bleibenden Glaserkitt.

Dem Gemisch von Kreide und Leinöl (oder Firnis) verleiht W. George Williams in Haven Hill oder Stroh ein (britisches Patent Nr. 22673/1904).

Ferner kochte C. F. Lyngdahl Mehl, Wasser, Kreide und Leinöl und erhielt so einen brauchbaren Kitt (französisches Patent Nr. 425066).

Analog dem Kalk wirkt Bleiglätte (Bleioxyd) auf Leinöl, d. h. sie bildet ebenfalls mit dem Öl Bleiseife. Es resultiert durch Mischen beider um so kürzer zeitig fortwerdender Kitt, der zum Einkitten von Glastafeln in Metallfassungen mehr geeignet ist.

Ersetzt man die Bleiglätte bei diesem Verfahren durch Mennige (das rote Bleioxyd), so erhält man den roten Mennige-Oelkitt, dem man eine ökonomischen Gründen Kreide zusetzen kann. Sein Hauptverwendungszweck ist das Verbinden von Wasserleitungs- und Gasrohren.

Gleichfalls gut verwendbare Kitte erhält man durch innigen Mischen von Leinöl oder Leinölfirnis mit Zinkoxyd (Zinkweiß und Zinkgrau).

Ferner sind hier die Kitte zu nennen, die unter dem Namen Mastix, Cement Mastix oder Pierres de Mastic im Handel sind und durch Mischen von Leinöl mit Quarzsand, Kalkstein und Bleiglätte oder Schlämmkreide gebrannter Magnesia, Bittersalzlösung, Schlämmkreide und Bleiweiß (basisches Bleicarbonat) erhalten werden. Hauptsache hierbei ist, daß die einzelnen festen Materialien in staubfeinem Zustande mit dem Oel verarbeitet werden.

Ferner besteht der Mastix der Société Bonneville & Cie. (französisches Patent Nr. 332788 und Zusatzpatent Nr. 2035) aus einem Gemisch von Zinkstaub und trocknenden Oelen sowie event. von Bleioxyd oder einer anderen geeigneten Bleiverbindung.

Mischt man geschlämmte Bleiglätte, Glasurmehl und Leinölfirnis, so erzielt man einen guten Kitt für Wasserbecken.

Wasserdicht ist ferner der Kitt, der durch Mischen von gelöschtem Kalk, Bleiglätte und gekochtem Leinöl entsteht und in feuchtem Zustande zur Verwendung kommt.

Für Steinbauten eignet sich der Oelkitt, der durch Durcharbeiten eines Gemisches von gebranntem Kalk,

Google

Glaspulver, Ziegelmehl und Leinöl gewonnen wird. — Unter dem Namen Serbate Leinöl Mastix geht ein aus Braunstein, Bleisulfat und Leinöl erhaltenes Produkt. — Aus einem Gemisch von Bleiglätte, gelöschtem Kalk, Sand und Leinölfirnis besteht der Oelkitt von Stephenson. — Tonerdesalze und Leinölfirnis dienen lediglich zur Herstellung eines Verstreichens von Fugen, wirkend harzig, vollständig wasserdichten, hochhohen Temperaturen beständigen und daher zum Zusammenkitten von Marmorplatten in Badezimmern geeigneten Kitte. — Außerordentlich hart werdend ist das Produkt, die durch Mischen von Infusorienerde, Mennige, Bleiglätte, Ziegelmehl, gelöschtem Kalk und Leinölfirnis erhalten wird. — Mischt man Leinöl mit Bleiweiß und Gips, so resultiert ein rasch erhärtendes Oelkitt. — Zum Dichten von Dampfrohren geeignet sind nach Mitteilungen von Dunn die einen aus Bleiglätte, gebranntem Kalk, Quarzsand und Leinöl bestehen, während die andern neben dem Kalk, Graphit und geschlämmten Schwerspat (Barytmehl) enthalten. — Ebenfalls Bleiglätte neben Ziegelmehl enthält ein für Mauerkitteegen geeignetes Präparat. — Zum Befestigen von Metallbeschlägen auf Glas dient vorzugsweise eine Mischung von Mastix, Bleiglätte, Bleiweiß und Leinöl. — Ein Gemisch von Kalk und Leinöl vermag in dünner Schicht Metallteile unter Anwendung von Druck zu verbinden. — Dagegen eignet der sogenannte Leinöl-Metallkitt eine Zusammensetzung von Bleiweiß, Mennige, Braunstein, Graphit, Ton und Leinöl. — Pinselten mit haltbaren Oelkitten für Glas und Porzellan, die außer dem noch Bleiglätte bezw. Bleiweiß und Kalk, sowie Leinölfirnis bezw. gekochtes Leinöl enthalten.

Gleichfalls Ton findet sich in dem für Rohrmuffen bestimmten Oelkitt, der ferner noch Mennige und Bleiglätte enthält.

Der Hiemantkitt benannte, ein Kitten von Metall empfohlenen Kitt wird durch Mischen von Bleiglätte, gelöschtem Kalk, Schlämmkreide, Graphit und Leinöl hergestellt und findet in heißem Zustande Verwendung. Von diesem unterscheidet sich der Dimmentkitt von Hagner dadurch, daß er kalkfrei ist.

Zu den Oelkitten gehören auch die eine Kautschuk und Leinöl gewonnenen Kitte. Hier ist z. B. der wasserdichte Leinölkitt zu erwähnen, der durch Auflösen der aus Terpentin, Schwefelsäure und Ziehwaß erhältlichen Masse in einer Lösung von Kautschuk in Terpentin- und Leinöl erzielt wird.

Zum Abdichten von Fugen soll sich das von Sylvain Levy in Mutrigny empfohlene Produkt eignen (D. R.-Patent Nr. 165142, Innzösisches Patent Nr. 325208). Dieses wird dadurch erhalten, daß man Braunstein, Mennige, Bleiglätte, Leinöl und Terpentin macht, diese Mischung etwa 5 Stunden lang kocht, wobei aus die festen Bestandteile, etwaige Harz zerstäubt. Der so erhaltenen Mischung setzt man hierauf Gettaperche zu und kocht das Ganze nochmals etwa 12 Stunden lang. Es resultiert alsdann ein schwarzes, zähes elastisches Produkt, das durch Erhitzen dünnflüssig und in diesem Zustande verwendet wird.

Gekochtes Harz, Terpentin, Firnis, Bleiweiß und Mineralfarben sind die Bestandteile einer Mischung, die nach dem D. R.-Patent Nr. 233780 (Alexander Mihalik in Budapest, Ungarische Patent Nr. 45784) aus mit wässeriger Bleiweißemulsion behandelte Bänder entgegebracht wird. Diese zum Auslegen für Verglasungen bestimmten, so vorbehandelten Bänder werden nach dem Trocknen in Wasser eingeweicht, auf einer Seite mit einer durch erhöhten Bleiweißgehalt verdichteten Harz-, Terpentin-, Firnis-, Bleiweiß-Mineralfarbenmischung und auf der anderen Seite mit einem aus Leinöl oder Öl überzogen.

Einen zum Einkitten großer Glasscheiben eingezeichneten Kitt stellt der mit Leinöl befeuchtete Oelkautschuk (mit Salpetersäure behandeltes ungebleichtes Leinöl) dar. Sehr gute, aber langsam erhärtende Kitte stellen endlich dicke Ölfarbe und fette Lacke dar.

Aus der einschlägigen Patentliteratur sind noch die folgenden Oelkitte zu nennen:

S. Richard Thompson in Liverpool: Kreide, Bleioxyd, Zinkweiß, Graphit, Leinölfirnis (Rohrkitt). — G. E. Barthelmy (Französisches Patent Nr. 372620): Mennige oder Zinkweiß oder dgl., Bleiweiß, Mineral- und Leinöl und Hanf oder Asbestfasern (Dampfrohrkitt). — A. v. Daelen (Kaiserliches Patent Nr. 346226): Kreide, Bernsteinlack, Glas, Schwefel, Alkalikat, Mennige oder Bernsteinschwarz und Leinöl (Dampfrohrkitt). — G. H. Jeelet (Kaiserliches Patent Nr. 318510): Wachs, Bleioxyd, Harz und gekochtes Leinöl (Mauerkitt). — H. Rudhard in Newmarket on Tyne (britisches Patent Nr. 26673/1896, amerikanisches Patent Nr. 61560): Zement, Zinkvitriol, Kreide, Bleiglätte, Oelfirnis (Dichtungskitt). — W. Müller Walter (britisches Patent Nr. 3886/1893) und Chr. A. Jensen in Middlesbrough (britisches Patent Nr. 18443/1892): Kreide, gel. Kalk, Gips, Bervt, Magnesiumkarbonat, Tonerde, Zinkoxyd, Harz und Leinöl. — A. Landvatter und J. Chipone in Sillin in Genf (französisches Patent Nr. 28810/1902, französisches Patent Nr. 321545): Graphit, Schwefel, Bleiweiß, Leinöl, Hanffasern (Dampfrohrkitt). — W. Rinhardt in Windmill-Lane (britisches Patent Nr. 15841/1905): Mastix, Zement, Sand, gemahlenes Glas, Öl (Glaskitt). — John Tuscott (französisches Patent Nr. 372643): Rückstände von der Aluminiumfabrikation, Infusorienerde, roten und blauen Bauxit, (Lein-)Öl. — Jean Noyle Bordeaux und Vittorio Revello in Cordilli (britisches Patent Nr. 1635/1906): Bleiweiß, Kautschuk, Kautschuklösungsmittel, Leinöl. — W. Whyte Cochrane in London (britisches Patent Nr. 13646/1895): Ocker, Ruß, Fischbeinstaub und Leinöl (wasserdichter Kitt). — L. H. J. Bontoux in Watenlos (britisches Patent Nr. 4164/1903): Kalk, Wasserglas, Leim, Leinsamenmehl (Holzkitt). — R. J. Doyle in Owen Sound (Kanada), (amerikanisches Patent Nr. 490548): Kalkwasser, Kochsalz, Aloe, weißer Vitriol, Rohpetroleum, fetter Ton, Lehm oder ein andern trocknendes Oel (nicht brennbarer Kitt). — Samuel Rinhardson in Liverpool (amerikanisches Patent Nr. 615000): Paraffinwachs, Eisenoxyd, Zinkmehl, Graphit und Leinöl (Rohrkitt). — Olivier F. Minhardt in Mumbai (Indien) (amerikanisches Patent Nr. 643518): Speckstein, Weißkalk, Kohle (Ruß), Leimpulver, Zimmt, Wasser (Fahrradkitt). — W. H. Simmons in Sta. Joaé (Kalifornien) (amerikanisches Patent Nr. 680420): Rohpetroleum, Asphalt, Fichtenharz, Bleiweiß, Rizinusöl, Leinöl und Leinölfirnis (Fahrradkitt). — H. J. Runyon in Little Silver (New-Jersey) (amerikanisches Patent Nr. 696148): (Mineral?) Ton und Leinöl. — A. L. Gunter in Newark (New-Jersey) (amerikanisches Patent Nr. 763746): Eisenoxyd, Firnis, Bleiweiß, Teer, Naphtha, Fischöl. — Th. Rudman in Lebanon (New Hampshire) (amerikanisches Patent Nr. 824736): Kaolin und Baumwollsamenöl (Cottonöl) (Glaskitt). — J. R. Fitzgerald in Toronto (Ontario) (amerikanisches Patent Nr. 842190): Seetonerde, Japanharz, Benzole, Terpentin und Fischöl. — Georg von Glinzer (britisches Patent Nr. 11360/1906, französisches Patent Nr. 361472): Kalk, Gips, Zinkoxyd, Kolophonium und Leinöl (Bürstenbindekitt).

2. Die Herstellung.

Wie aus folgendem ersichtlich ist, werden auch vielfach die Harze zur Herstellung brauchbarer Kitte herangezogen. So gelangt man durch Schmelzen von Gemischen von Kolophonium, Wachs und gelbem Dekor zu einem für Holzarbeiten geeigneten Kitt.

Digitized by Google

Ebenfalls Wachs und Kolophonium im Gemisch mit Terpentin dienen zur Erzeugung eines Elfenbein- und Knochenkittes. Damar, Kopalharz, Terpentin, Zinkweiß und Ultramarin ergeben einen für Uhrmacher zum Ausbessern von Emaillezifferblättern geeigneten Masse. Außerdem finden Schellack, Elemi, Kolophonium nunmehr im Gemisch mit Wachs und Gips, Schwefel, Lacke, Petroleum usw. und Terpentin Verwendung zur Herstellung von Glaskitten u. dgl.

Ein einfacher Holzkitt besteht aus Schellack (100 Teile) und konzentriertem Alkohol (45 Teile).

Fichtenharz und Wachs geben im geschmolzenen Zustande mit feinst gerasperten Holzspänen einen zum Ausfüllen von Rissen im Holz geeigneten Masse.

Ferner findet Kolophonium im Gemisch mit Schwefel, Eisenteilen oder Natronlauge, Wasser und Gips Anwendung zur Herstellung weiterer verschiedener Kitte. Das gleiche gilt von dem Schellack, der mit Terpentin und Petroleum oder Wasser und Borax oder Mastix und Terpentin usw. brauchbare Kitte gibt.

Endlich hat man auch den Versuch, geschmolzenem und wieder erstarrtem Zeitnade mit Benzin und Schwefelkohlenstoff zu einem Kitt verarbeitet, der zum Zusammenfügen von zu erwärmenden Porzellangefäßen geeignet ist. Die mit ihm gekitteten Gegenstände sollen noch sehr lange Zeit benutzt werden können.

Durch die Patentliteratur sind die aus folgendem ersichtlichen Kitte bekannt geworden.

Zum etwaigen Dichten und Verbinden von Steinzeugrohren und dergl. soll nach der von Edward Zachariea in Eimsbüttel aus Kolophonium, Zement und Oel bestehenden und heiß zu verwendenden Kitt nigenn (D. R.-Patent Nr. 69038).

Unverletzte Luftreifen sucht Waldemar Bartsch in Breslau durch Eingießen einer Mischung von Schellack, Spiritus, Terpentin und Nachpressen von Luft zu dichten (D. R.-Patent Nr. 110096, durch Patent Nr. 1909).

Ferner hat die Firma Ph. Jos. Flink jr. in Malz eine Mischung von Kolophonium, Gummiarabikum, Dextrin, Kopal, Weingeist und Wasserglas als Kitt für Fahrradlaufreifen empfohlen (D. R.-Patent Nr. 200445).

Harz, Magnesia und Speckstein ist gemischt unter Erwärmen ergeben nach Richard Thomä in Hohenstein-E. i. S. einen Kitt zur Verbindung von Kunststeinen mit Metall (D. R.-Patent Nr. 193168).

Hiramin Mischung in See Franzreich (amerikanisches Patent Nr. 559738): Schellack, Kampher, Japanerde und Alkali (Porzellankitt). — L. Champowich in New Britain (Conn.) (amerikanisches Patent Nr. 770675): Harz, Ruß, Sand und Eisenspäne. — Ch. F. la Fevre in Hagerstown (Maryland) (amerikanisches Patent Nr. 504477): Harz, Borax und Leim.

Emulsionen aus ammoniakalischer Harzlösungen mit Dextrin und Glycerin sollen nach J. Gan in Bannen automatischen Ausbessern von Leichtschläuchen an Fahrrädern dienen (D. R.-Patent Nr. 102531).

3. Die Kautschukkitte

Die Eigenschaft des Kautschuks und der Guttapercha sowie andern Pflanzensäfte, die verschiedensten Materialien fest zusammenzukleben, ist zur Herstellung von Kitten in verschiedener Weise nutzbar gemacht worden.

In erster Linie handelt es sich hierbei um Mischungen von Kautschuk einem geeigneten Lösungsmittel (Chloroform, Benzin) und Mastix. Derartige Mischungen dienen zum Kitten von Glas und dergl. Zur Reparatur von Gummischuhen verwendet man zweckmäßig Lösungen von Kautschuk und Kolophonium in Chloroform und Terpentinöl. Ferner erhält man einen dauernd zähen Kitt durch Schmelzen eines Gemisches von Talg und Kautschuk und Einführen von Kalk in dieses Gemenge. In diesem Gemisch kann man den Kalk durch Magnesia ersetzen, wodurch ein harter Kautschukkitt erhalten wird.

Zum Verschmieren der Fugen von Fässern dient die von A. Schettler und S. Klein in Lugos (Ungarn) in Vorschlag gebrachte Masse, die aus Vaselin, Paraffin, Kaolin und Guttapercha besteht (D. R.-Patent Nr. 40445).

Geschwefelte Oele, Kautschuk und Baumwollfasern mischte J. Th. Wrake in Birmingham (britisches Patent Nr. 14417/1899) und gewann dadurch einen Kitt für Fahrradschläuche.

Mischt man eine Lösung von Kautschuk in Benzin oder Naphtha mit dem doppelten Gewicht des Kautschuks, Teer oder in Mineralöl erweichtem Pech oder Asphalt, so resultiert nach dem Vorschlage Edward Arthur in West Drayton (Engl.) eine zum Verschließen von Verlierungen an Luftreifen dienende Masse (österreichisches Patent Nr. 1709).

Ein Gemisch von geschmolzenem Kautschuk, Kalk, Mehl und Glycerin bildet den von Edward Thorlow in Melbourne und Percy Norman Higgett in St. Kilda (Victoria) empfohlenen Luftschlauchkitt (amerikanisches Patent Nr. 609636).

Zum gleichen Zwecke mischt Martin B. Grant in North Yakima (Washington) Kautschuk, Benzin, Terpentin und Kolophonium (amerik. Patent Nr. 632110).

Zum Ausbessern der Luftreifen und dgl. soll man mit Vorteil den selbstklebenden Flechten mit Hilfe einer aus Paragummi, Guttapercha und Antimonsulfid sowie Karmin in Petroleumessenz aufgelösten Mischung auf den beschädigten Teil des Reifens aufbringen und dann die ausgebesserte Stelle 12—20 Minuten lang einem Druck unter Erwärmen auf 75—80° C. aussetzen (Velcanea S. A. in Genf, D. R.-Patent Nr. 242221).

Edward Blundell empfahl zur Reparatur von Fahrradreifen einen aus Rohguttapercha oder Mineralnaphthe, Schwefelkohlenstoff und Essig in Cologne erhältlichen flüssigen Kitt (französ. Patent Nr. 328296, britische Patente Nr. 9550/1902 und 17431/1902).

E. Richard und J. Jacquemin in Bordeaux vermischen Guttapercha, Wachs, Harz, Talg, Fett und Thymine um einen Luftschlauchkitt zu erzeugen (britisches Patent Nr. 16560/1904).

Endlich mischt Camillo Jannasch in Lyon (britisches Patent Nr. 18075/1911) an dem gleichen Zwecke Paragummi, Guttapercha, Antimonsulfid, Carmin, Leim und Petroleumessenz.

Durch Mischen von Holzmehl und einer Kautschuklösung erzielt L. L. Ernst ein für Metallgefäße geeignetes Kitt (französisches Patent Nr. 340229).

Weiterhin zu der binden in neuer Linie als Lederkitte verwendbaren Präparate von Rasmus Jensen in Berlin und Vulcan in Albrighton (Engl.) gedacht. Das erste besteht aus einer Lösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff und Äther (britisches Patent Nr. 28188/1907), das zweite dagegen ist ein Gemisch von Guttapercha, Harz, gelbem Schellack, Bleiweiß, Benzolin und Methylalkohol (britisches Patent Nr. 25166/1909).

Endlich erzeugte John Chr. Tellefsen in Baltimore ein Dichtungsmittel durch Mischen halbflüssiger Pflanzensäfte (Gummi, Harz) mit Paraffinwachs (britisches Patent Nr. 20344/1910, amerikanisches Patent Nr. 965765).

Theodor Sundbaum in Helsingborg (Schweden) (amerikanisches Patent Nr. 647119) gemischter vulkanisierter Kautschuk, Harzöl, Leichtölfasern, Solaröl, Terpentin, Kautschuk, Schwefel, Ammoniak, Soda und Bleiazetat (Fahrradschlauchlösung).

Leslie R. Moore in Newton (Mass.) (amerikanisches Patent Nr. 680387): Kautschuk gelöst in einem Petroleumdestillat und ein Kaltvulkanisationsmittel, wie Pyrogallol.

Digitized by Google

George H Chieeoek ie Brooklye (emerr keeleehee Peteet Nr 707550) Kautschek Wachs, Hare (Asphalt, Teer) eed ele flüchtiges Oel.

Andrew Thomn in Cambridgn (Mnnennh) (emerikoeieehen Peteet Nr 855868) Weehspäne Stearlepech, ein vegetabilischer Gemmi wie Tema, Pontieeac, Gettepercha, Balete e dgl

George Kelly ie Hiieedale (illinoia) (emerikanninhnn Pnrent Nr 970387) Wasserglas, Schwefel Bleiweiß und Kautschuk.

Außer den genannten Kitten sind noch die Gutta percha enthaltenden Produkte zu nennen, die Mischungen der Ersteren mit Pech oder Asphalt, Benzin und Leinölfirnis, Asphalt, Kolophonium, Schwefelkohlenstoff und Petroleum Fichtenharz oder Ammoniakharz darstellen und zum Kitten von Glas, Leder, Porzellan, Horn, Elfenbein Hartkautschuk, Holz und Metall, sowie Pferdehufen Verwendung finden

Zum Lederkitten kann man auch eine eingedickte Lösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff verdünnt mit Petroleum verwenden

4. Die Leimkitte.

Auch der Leim und die Gelatinen haben sich als Grundstoffe für Kitte gut bewährt.

So gibt Leim mit Wasser und Kalk mischt einen brauchbaren Glaserkitt während sehr dickflüssiger Leim sich mit gelöschtem Kalk und Schwefelblumen zu einem Zinkkitt mischen läßt

Zur Verbindung von Holz und Glas eignet sich der durch Innges Rühren einer dünnflüssigen Leimlösung mit Holzasche bis zur Sirupskonsistenz erhaltene Kitt. — Vereinigt man Leim, Steinkohlenteer, gereinigtem Kreide, Terpentin Alkohol und Wasser so resultiert ein Formeltum und Glaskitt.

Zum Dichtmachen von Petroleumfässern u. dergl habe Dr. Rolol Jorgeneee in Wöllon (Steiermark), Friedrich Nieß in Streßberg-Neudorf und Geeteo Gümbel ie Srreßbergi E eine Mischung von auf 25° Be eingedampfter Abfallauge der Sulfitzellulosefabrikation, hydraulischem Kalk oder Zement oder einer anderen alkalischen Erde und Leim oder einem Eiweißstoff ie Vorschlag gebracht (D R-Patent Nr 737181)

Albert Skott in Loodoe (britreehee Peteet Nr 9727) Milch Geletiee Fischleim Careeebe Wachs, Formeldehyd ammoniakal Gummi (Fahrradschlauchkitt). — A. Braido (Ireneßeleehee Peiner Nr 382154) Leim, Tingant Zinkoxyd, Chlorkalk, Stärke, Holzmehl, Mehl Anilin Wasser (Fahrradschlauchkitt) — William G Mnpin in London (amerikan Patent Nr 598324) Leim Glyzerin, Chloroform (Fahrradschlauchkitt — Adolfo de Cleirmont in Topeka (Kenees), (emerikoeieehee Peteet Nr 699454) Leim Zucker, Wasser Korkmehl (Fahrradschlauchfüllung). — V W Boethillier ie Moetreel (emerikee Petnet Nr 645161) Gelatine, Pottasche Aleee, Wasser. — J F Wem, Frank S Monrnin und William E Lutt in Binnkville (amerikan. Patent Nr 909976) Leim, Gelatine Glyzerin Kaolin Formaldehyd und Wasser (Fahrradschlauchfüllung) — P M Willni in Indianapolie (emerikeerechee Peteet Nr 927304) Leim Syrup Glyzerin eed vegetanisches Terpentin (Fahrradschlauchfüllung). — Th. F Odell ie Nyeek (New-York), (emerikaoieehee Peteet Nr 815207) Leim, Glyzerin Alaun eed Mehl (lenerisicherer Kitt) — John H Lewin ie Joplin (Mieeouri), (amerikanienhnn Patent Nr 961144) Leim Wasser Melasse Leinöl, Chromalaun Kalmoniumchromat (Fahrradschlauchkitt). — P Fneehni (Finnzösinnehnn Patent Nr 393617) Leim oder dgl. Mehl, Glyeerin (Luftschlauchkitt).

Sogenannte Mundleime für Etikettee o dgl entstehee beim Mischee voe Heeseeblase mit Zeeker und Wasser, sowie hellierbigem Leim mit Zucker und Gummi arabieem.

Durch Mischee zwmer Lösungen von Hausenblase, Wasser und Alkohol und Mastix, Alkohol eed Ammoniakgummi resultiert der unter dem Namen Dunaaskitt (für Glas) bekannte Kitt Ann Lseletioelösung nikoholischer Mastixlösung eed geschlämmtem Zinkweiß besteht ferner der Leimkitt für Elfeebeie und Knochen Hiezglättet koneeeirierte Leimlösung eed Bleiglätte und die Beetandteile dee für Holegefäße verwendeten wasserdichten Leimkitts.

Zum Schluß sei noch die Chromleim für Glas und Porzellan genannt, der durch Mischee von Gelatine Wasser und einer Kaliumbichromatlösung erhalten wird. Ein Gemeeh voe Glyzerin und einer Leimlösung gibt eeeh dem Ersterren dee Leime ein dauernd elastisch bleibeedee Prodekt das zum Bieetigen voe Stockgriffe mit dee Stöckeo vortrefflich Verwendeeg findee kene

Im Anschluß an die Leimkitte betrachten wir kurz die Präparate, die Gummi arabicum, Dextrin eed andere Klebstoffe enthalten

Aus pflanzlichem Ton eed Gummi erhalten durch nasses Mischee, Trockeen eed Zerreiben gewinnt die Wechterebecher Steingutfabrik in Schlierbach bei Wächterebach einen Kitt, mit dessen Hilfe beseedere zu diesem Zwnck eigens hergeeteilte Mielaterbeeetmachen für Modelle der Architektee, Bacheedwerke und Bauschüle zusammengefügt werden können (D R-Patent Nr 304850)

Zum Auffüllen voe Parkettrissen und dgl dient die sogenannte hygienische Kitt voe Charlen Bennlnin, die eee Stärkekleister Holzmehl, Borsäure (oder Natriumborat) eed Salmiak erhalten wird (Frezösiscehee Pateet Nr 344467 britinnhne Patent Nr 24244/1905).

Ferner sind hier die Massen zu nennee die nach Ch. Patent (Finnzösinnehee Peteet Nr 425254) und F Kepitnlini (Finnnösinehee Petent Nr 427224) zum Reparieren voe Luftschläuchen on Fahrrädern kommen sind Erterer mischt Gummi arabicum, Talk, Malvenwurzel, Quatrefleers, Farb und Riechstoffe während der Letztere aus ein Gemisch voe Gemmi arabicum, Kohle, Talk und Kaolin oder dgl beretellte

Dem gleichen Zwnckn dienen die Mischungen von J J Collet in Pariin (britinnhne Patent Nr 28352/1904) [Dextrin oder Glucosen Seesels oder Alaun, Alkohol und Wasser] und Boeendi (Iraezöeleehnn Patent Nr 400650) [Dextrin, Talk, Schwefelblumen, Holzspäne, Kohle, Wasser] Schließlich mischen George A le Vallée (britieehea Patent Nr 27394/1910) Dextrin Borax Zucker eed gemahlenen Flachssamee

William L Lymon in Engle Poee (Texeo) (amerikeninehnn Patent Nr 587982) Kreamd Wesser Borsture, Gummi (Dextrin Gelatine, Gummi arebieem u. dgl), (Fahrradschlauchkitt). William Celveyhonan und Edwie S. Aedernon in Dove (Delaware), (amerikaeleehee Patent Nr 599317) Glucose, Mehl, Gemmi arabicum, Wasser (Luftschlauchkitt). — Hnibert de Cnnn in Dniwen (England) (amerikaninehee Patent Nr 608956) Zucker Stärke, Gips, Farbstoff (Luftschlauchkitt) — John H. Willoo in Indianapolin (amerikaninehen Patent Nr 881150) Reismehl, Soda Gummi arabicum Alaun, Stärke, Ruß, Kochsalz Schwefelerere — Heery S. Griewold in Phoenix (Arizone) (amerikaninehee Patent Nr 974134) Gemmi (Tragent) Mehl und ein Antiseptikum (Fahrradschlauchkitt). — Olin J Cumpbell und Jneob B. Benn in Biginn (Pennsylv) (amerikaniieehee Patent Nr 690903) Gummi arabicum Oeker Kreide Reismehl und Ruß (Fahrradschlauchkitt. — Antoine Levöeet ie Lyee (emerikan

Digitized by Google

Patent Nr. 618894): Guttapercha, Balsam (Copaiva), Kalk, eine gesättigte Zelluloidlösung und ein Lösungsmittel (Chloroform) (Fahrradschlauchkitt). — Ica Gas in Basel (amerikanisches Patent Nr. 616459): Gummi arabicum oder Guttapercha (oder Schellacklösung), Ammoniak, Zellulose, Glyzerin. — Dan. Charleston in Melbourne (amerikanisches Patent Nr. 832841, britisches Patent Nr. 19381/1905): Ammoniakal. Gummi (mehr oder weniger), Asa foetida, Copal-Gummi, Opoponax-Gummi, Schellack-Gummi, Amerikan. Gummi, Wasser und Methylviolett (Luftschlauchkitt). — J. Onthing in St. Kilda (britisches Patent Nr. 18054/1899, amerikanisches Patent Nr. 637018): Harz, Lemma, gekochtes Leinöl, Zinober (Luftschlauchkitt). — Th. Smith in Richmond (britisches Patent Nr. 8595/1896): Harz (oder Wachs), Schwefeleisen, Schwefel, Schiefermehl, Tonerde. — H. J. Roefels Flixton (britisches Patent Nr. 27067/1897): Schellack, Alkohol (Holzgeist), Zinkweiß (Luftschlauchkitt). — S. Hindley und G. R. Mc Kenzie in Kentish Town (britisches Patent Nr. 7913/1898): Harz, Leim, Bleiweiß, pariser Zement, Mineralöl. — W. Sheppard und E. Simpson in Chesterfield (britisches Patent Nr. 13392/1899): Harz, Talg und Leim (Luftschlauchkitt). — J. M. Grolée (französisches Patent Nr. 410751): Harz, Leim oder Dextrin, Schwefel, Gummi arabicum, Talk, Weinstein, Ocher (Luftschlauchkitt).

(Schluß folgt.)

Formylzellulosen

(Ameisensäureester der Zellulose.)

Von Edward C. Worden (Milburn N. J.) und Leo Baekeland.*)

Erst in den letzten zehn Jahren haben die Formylzellulosen als industrielle Möglichkeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt. Die neuerlich aufgetretene Veränderung der Kosten für die Herstellung der Ameisensäure und die Tatsache, daß für ihre Darstellung kein Gegenstück zum Essigsäureanhydrid — — das teuerste bei der Bereitung der Zellulose-essigsäureester — vorrätig ist, haben in der letzten Zeit ein neues Interesse für sie wachgerufen. Die Ameisensäureester der Zellulose unterscheiden sich beträchtlich von den entsprechenden Essigsäureestern ebenso wie die Essigsäure oder sonst ein Glied einer homologen Reihe sich von den höheren Gliedern dieser Reihe unterscheidet. Dieser Unterschied macht sich besonders in Bezug auf die Reaktion und die Löslichkeit geltend. Viele Lösungsmittel für die Essigsäureester der Zellulose lösen nicht die Ameisensäureester. Milchsäure macht hiervon eine bemerkenswerte Ausnahme. Die teilweise Wasserunlöslichkeit der Essigsäureester von Zellulose, welche die Bildung einer Reihe von technisch sehr schätzenswerten Produkten zur Folge hat — schätzenswert, weil sie bedeutende Nichtentzündlichkeit und Dehnungswiderstand besitzen und in Aceton, sowie in anderen wirksamen und wohlfeilen Mitteln leicht löslich sind — findet bei den Ameisensäureestern keine Analogie. Während normale Zellulose der Einwirkung von Essigsäure unterworfen werden kann, ohne ihre morphologische Struktur einzubüßen, konnte bisherige Formylzellulose als Handelsware bisher noch nicht mit Erfolg fabriziert werden.

Die Formylzellulosen können durch die meisten Prozesse, die für die Bildung der Essigsäureester gelten, hergestellt werden, wie Hydrozellulose oder anderer modifizierter Zellulose ohne Zuflucht zu esterbildenden Mitteln aus Zellulosehydrat[1]) und den Abfällen der Kunstseidefabrikation.[2]) Denitrierte Nitrozellulosegespinste und klebrige Seidenabfälle haben sich als besonders geeignet erwiesen. Verglichen mit der Essigsäureresterung werde viel Zeit und eine Menge von Verbindungen aufgewendet, um geeignete hydrolysierende Mittel und die Bedingungen, unter denen sie am besten wirken, aufzufinden. Für die Bildung der Ameisensäureester der natürlichen Zellulose (Baumwolle) wurden am meisten empfohlen: Schwefelsäure[3]) Zinkchlorid und Schwefelsäure[4]) Chlorwasserstoffgas,[5]) andere Halogene[6]) Kombination von Schwefelsäure und Salzsäure, als Sulfuryl-chlorid,[7]) Pyrosulfurylchlorid[8]) und Chlorschwefelsäure[9]) gewinnen aliphatische und aromatische schweflige Säuren und Estern von Schwefelsäuren, wie Anthylschwefelsäure[10]) und die Phosphorschwefelsäuren und Sulfate. Die Zellulose kann nach Wenzel auch vor der Formylierung (Umbildung in Ameisensäureester) gefärbt werden.[11]) Die Phosphoformate der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G.[12]) sollen besonders wertvoll sein, wenn sie mit gewissen plastisch machenden Körpern, z. B. Triphenylphosphat, kombiniert werden.

E. Beel und W. Smith haben gezeigt, daß Monoformylzellulose durch die Einwirkung von absoluter Ameisensäure bei Gegenwart von 5 Gewichtsprozenten

*) Die gebrauchten Abkürzungen bedeuten:
J. C. S. = Journal of the Chemical Society London.
J. S. C. I. = Journal of the Society of Chemical Industry.
Chem. Abst. = Chemical Abstracts.
Kunst. = diese Zeitschrift.
Chem. Centr. = Chemisches Centralblatt.
EP = Englisches Patent.
USP = Vereinigte Staaten Patent.
FP = Französisches Patent.
DRP = Deutsches Patent.
Can. P. = Canadisches Patent.
Ung. P. = Ungarisches Patent. usw.
DR Anm. = Deutsches Reichspatent angemeldet. usw.

[1]) USP 955082, 953677, *1910*. EP 17836, *1909*. FP 405293, *1909*. DRP 216162, 219163, *1907*. Aust. P. 43761. Ung. Anm. N. 952 31. Juli *1909*. It. P. 103878, *1907*. außerdem J. S. C. I. *1910*, 29, 417, 681, 1005.

[2]) US Anm. 515198, 4. August *1910*. EP 16700, *1910*. FP 420856, *1910*. DRP 233539, *1909*. Belg. P. 234633, *1911*. Oest. P. A. 5148, *1910*. Schweiz. P. 53633, *1910*. Ung. Anm. G. 2304, *1911*. EP Zusatz 4341, *1911*. FP 420856, *1910*, erster Zusatz 15. März *1911*. Lass. J. S. C. I. *1910*, 29, 1199; *1911*, 30, 279; *1912*, 31, 277; *1911*, 30, 1050.

[3]) EP 2511, *1909*. FP 376262, *1907*; DRP 189836, 189837; dazu J. S. C. I. *1907*, 26, 664, 988.

[4]) USP 755082, *1910*. DRP 219163, *1907*, beschreiben die Wirkung von Ameisensäure und Zinkchlorid auf Zellulose, während USP 762677, *1910*. DRP 219162, *1907* die Wirkung von Ameisensäure und Schwefelsäure angeben.

[5]) EP 2511, *1907*. FP 376262, *1909*. DRP 189836, 189837; ferner J. S. C. I. *1907*, 26, 684, 988.

[6]) EP 22237, *1911*. FP 431507, *1911*, Belg. P. 239564, *1911*; dazu J. S. C. I. *1912*, 31, 279, 629.

[7]) EP 26382, *1910*. FP 423192, *1910*, Schweiz. P. 64491, *1910*. Belg. P. 229995, *1910*, außerdem J. S. C. I. *1911*, 30, 615, 616; Chem. Abst. *1911*, 5, 3117.

[8]) FP 430197, *1910*, außerdem J. S. C. I. *1911*, 30, 615.

[9]) DRP 237761, *1909* (Zinkchlorid und Sulfurylchlorid) und DRP 237766, *1909* (Zinkchlorid und Chlorschwefelsäure).

[10]) FP 430566, *1911*, dazu J. S. C. I. *1911*, 30, 1275.

[11]) USP 994738, *1911*, EP 1116, *1911*. DRP 231210, *1910*, Belg. P. 253756, *1911*, Oest. Anm. A. 2376, *1911*, dazu J. S. C. I. *1911*, 30, 888, 1041, 1236, 1309; Chem. Ztg. *1912*, 36, 252.

[12]) E. P. 29216, *1910*. 309, *1911*. FP 423774, *1910*. DR Anm. 39 c. V. 9053, *1910*. Oest. P. A. 5872, *1910*. Ung. P. 3896, *1910*; hierzu J. S. C. I. *1911*, 30, 484, 616, 741, 888; Chem. Abst. *1911*, 5, 2340.

Google

Schwefelsäure dargestellt werden kann, waren aber nicht imstande technisch brauchbare Ester zu erhalten[12]). R. Wrochbildge fand, daß kein Ester entsteht,[13]) wenn das Anhydrid der Ameisensäure durch gleiche vom spezifischen Gewicht 1,20 ersetzt wird, während andererseits bei Anwendung der höchst konzentrierten Säure Filterpapier, bei 100° getrocknet, ein ebenso wirksames Ausgangsmaterial wie die nach der Methode von Cunni d bereitete Hydrozellulose ist. Nach seiner Methode werden 18 Gramm getrocknetes Filterpapier der Einwirkung von 100 g Ameisensäure spez. Gew. 1,22, und von 10 g Schwefelsäure 1h Stunden lang bei 30 bis 35° ausgesetzt. Nach Verdünnung mit mehr Ameisensäure wird die schwere zähe Masse von der unverändert gebliebenen Zellulose abfiltriert, in viel Wasser niedergeschlagen, bis zur Neutralität gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet. Der so erhaltene Produkt wurde löslich befunden in Ameisensäure, Zinkchlorid, unlöslich in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, in Azetone, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Azetylentetrachlorid, Äthylazetat, Amylazetat, Nitrobenzen, Anilin und in verdünnter Essig-, Schwefel- und Salzsäure. Die Unlöslichkeit des Ameisensäureesters in Azetylentetrachlorid dient zur qualitativen Unterscheidung und Trennung vom Essigsäureester.

Die Wiedergewinnung der Ameisensäure aus einer Mischung mit Schwefelsäure oder einer anderen Mineralsäure bietet Schwierigkeiten und die Lösung der Zellulose ist ziemlich raschen Zersetzung unterworfen infolge der Gegenwart von relativ großen Mengen der wirksamen Mineralsäure. Wie das Endprodukt höchste Stärke besitzen muß, wie bei der Fabrikation von Kunstseide, stellen diese Nachteile ins Gewicht. Die Nitritfabrik A. G. hat ein Verfahren[14]) angegeben, Zellulose in Ameisensäure löslich zu machen, um Lösungen von Formylzellulose zu erhalten, die zum Verspinnen brauchbar sind. Man bildet zuerst Hydrozellulose,[15]) erscht

[12]) Berichte 1901, 10, 903/8. Auszug in J. C. S. 1902, 641, 505; J. S. C. J. 1902, 27, 534; Chem. Abst. 1902, 4, 838.

[13]) J. A. C. S. 1909, 31, 1070. Auszug J. C. S. 1909, 96, 168; J. S. C. J. 1909, 28, 1001; Chem. Abst. 1910, 4, 56. Er erzeugte keine Formylzellulose darstellen, und seine Versuche zeigten, daß auch die Addition von einer kleinen Menge neutralen Lösungsmittels die Formylation praktisch aufhebt; ist dagegen das Lösungsmittel bis zu einem Betrag verringert, bei dem noch Formylation stattfinden kann, so wird das Produkt mehrfach durch die im Ende bestehende Mischung aufgelöst.

[14]) USP 955 [illegible] 9518, 1910; EP 11 034, 1909; FP 405 293, 1909; DRP 219 162, 219 163, 1907; Oest. P. 45 [illegible] 01, 1909; It. Pat. 103 978, 1909; Ung. Aem. N. 612, 1909; Auszug J. S. C. J. 1910, 29, 111, 55, 1001; Chem. Centr. 1910, 1, 2; Chem. Abst. 1910, 4, 2014; 1911, 5, 1461. US Patente aufgenommen im Namen von S. von Kepff. In Oest. Ann. A. 6135, 1909, wird Schwefelsäure von 60° angegeben.

[15]) Nach ihrem Verfahren wird 1 Gewichtsteil Baumwolle in 14 Gewichtsteile Schwefelsäure von 61° Bé. gelegt, bis eine dickflüssige Paste entsteht, die in Wasser niedergeschlagen, gewaschen und getrocknet wird. Die so erhaltene Masse wird in Ameisensäure von 93 bis 98% Stärke gelöst und ist dann gebrauchsfertig. Oder 60 Gewichtsteile Zinkchlorid werden in 40 Teilen Ameisensäure von 38 bis 60% Stärke gelöst, und 6—10 Gewichtsteile Zellulose mit dieser Mischung imprägniert, die sich je nach der Temperatur mehr oder weniger rasch auflöst. Die Zellulose wird dann in Wasser niedergeschlagen, gewaschen, getrocknet und in Ameisensäure gelöst. Oder 30 Teile Zinkchlorid können in 100 Teilen konzentrierter Ameisensäure gelöst und 10—30 Teile Zellulose mit dieser Lösung imprägniert werden. Die Zellulose wird bei Zimmertemperatur allmählich, bei erhöhter Temperatur schneller gelöst, und es bilden sich Lösungen von Mono-, Di- oder Trioxymethylzellulose. In dieser Modifikation, bei der Zinkchlorid als mitbildendes Mittel verwendet wird, gibt folgende Gleichung die gleichzeitige Wirkung von Zinkchlorid und Ameisensäure an, wobei die Bildung von Monoformylzellulose vorausgesetzt wird: $C_6H_{10}O_5 + HCOOH + xZnCl_2 = C_6H_9O_4OCHO + xZnCl_2 + H_2O$. Diese Formylzellulose kann durch Waschen mit Wasser vom Zinkchlorid befreit werden und gibt durch Auflösen in Ameisensäure eine chlorfreie Lösung der Formyle (USP 946 000, 1909; DRP 2 [illegible] 163, 1907; Oest. P. 45 [illegible] 66). Nach den Angaben der Patentnehmerin kann diese Lösung direkt zur Bildung von Kunstseide verwendet werden, indem man die Fäden und durch sehr ungleichartige

sie frei von organischer Säure und trocknet, worauf der getrocknete Produkt direkt in Ameisensäure und Zinkchlorid formyliert werden kann; die Patentnehmer behaupten, daß die Zersetzungserscheinungen hierbei ausbleiben. H. Deming zieht trockenen Chlorwasserstoff vor[16]), indem er 3 Gramm Filterpapier in 100 g Ameisensäure sättigt, die vorher in trockenem Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur gesättigt wurde. Die Masse wurde nach 4 Stunden niedergeschlagen und fand sich langsam löslich in Ameisensäure, schwach löslich in Äthylalkohol und unlöslich in den anderen Mitteln, welche die Essigsäureester lösen. Wenn der Ester vor dem Niederschlagen 24 Stunden lang in der Säure verbleibt, wird er in einer modifizierten Zellulose verseift. Anstatt Chlorwasserstoff können Kombinationen der Halogene verwendet werden; die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation empfiehlt[17]) Chlor, Brom oder[18]) Jodbromchlorid, Jodtrichlorid, Jodsonobromid oder Bromchlorid. Nach dem patentierten Verfahren der J. P. Bemberg Aktiengesellschaft für[19]) Chlorwasserstoffgas vorzusehen, weil der Prozeß einen regelmäßigeren Verlauf nimmt und weniger Nebenprodukte gebildet werden. 2—4 Teile trockenes Chlorwasserstoffgas werden in 100 Teile Ameisensäure von 98—100% Stärke eingeleitet, worauf 20—30 Teile trockener Zellulose nach und nach zu der Mischung gegeben werden. Nach einigen Stunden, während deren wiederholt umgerührt und die Temperatur zwischen 15° und 18° gehalten wird, geht die Zellulose ganz in Lösung. Nach beendeter Formylation wird die Masse in viel Wasser niedergeschlagen, bis zu neutraler Reaktion gewaschen und getrocknet. Bei dieser Zubereitungsart bildet die Formylzellulose ein weißes Pulver, der in Ameisensäure, Zinkchloridlösung, verdünnter Essig-, Salz- und Schwefelsäure löslich ist.

Das wirksame Agens der Salz- oder Schwefelsäure kann, ohne die Wirksamkeit materiell herabzusetzen, modifiziert werden durch eine Kombination der beiden Säuren, indem man Sulfurylchlorid mit[20]) oder ohne[21]) Zinkchlorid anwendet. Man verwendet bei diesem Verfahren Chloride der Schwefelsäure, wie SO_2OHCl, SO_2Cl_2 und $S_2O_5Cl_2$ nach folgender Angabe[22]): 100 Gewichtsteile Zellulose — die erwünscht rasch bei 105° getrocknet werden — werden in 500 oder mehr Teilen Ameisensäure von 98—100% Stärke und 20—30 Teilen Sulfurylchlorid eingeweicht, die Lösung geht in ein bis zwei Tagen vor sich. Wo Zinkchlorid gebraucht wird, empfiehlt man entweder Sulfurylchlorid[23]) oder Chlor-

Dieses preßt, wobei Wasser als coagulierendes Medium verwendet wird. Die Ameisensäure kann aus dem Wasser durch direkte Destillation wiedergewonnen werden, wobei aber zu beachten ist, daß die Siedepunkte von Wasser und Ameisensäure nur etwa einen Grad auseinanderliegen.

[16]) J. A. C. S. 1911, 33, 1510; dazu J. S. C. J. 1911, 30, 1111; J. C. S. 1911, 1001, 71; Chem. Abst. 1911, 5, 3478. Er fand, daß eine Mischung von 30 ccm Ameisensäure vom spez. Gew. 1,22 und 70 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,40 auf 10 g Chlorkalzium innerhalb 10 Minuten 10 g Zellulose lösen, während eine Mischung der beiden Säuren ohne Chlorkalzium keine Lösung binnen 24 Stunden erzielt.

[17]) EP 23 237, 1911; Auszug J. S. C. J. 1913, 31, 279.

[18]) FP 436 507, 1911; Belg. P. 239 564, 1911; Auszug J. S. C. J. 1913, 31, 329.

[19]) EP 2111, 1909; FP 370 262, 1907; DRP 189 836, 189 837, 1906; hierzu J. C. S. 1908, 611, 311; J. S. C. J. 1907, 26, 636, 988; Chem. Centr. 1908, 1, 329; Chem. Abst. 1907, 1, 1101; 1908, 2, 1098.

[20]) DRP 231 765, 235 746, 1909; EP 24 980, 1910; FP 422 842, 1910; Oest. P. 8776, 11. November 1910; Auszug J. S. C. J. 1911, 30, 532, 11, 2; Chem. Abst. 1912, 6, 1673.

[21]) EP 21 381, 1910; FP 423 197, 1910; Schweiz. P. 56 491, 1910; Belg. P. 229 615, 1910; Auszug J. S. C. J. 1911, 30, 610/6; Chem. Abst. 1911, 5, 3157.

[22]) Beispiel 3, EP 24 382, 1910.

[23]) DRP 241 155, 1909; das Verfahren besteht in der Herstellung einer Mischung aus 100 Teile Ameisensäure von 98—100% und 10 Teilen Sulfurylchlorid, in welche man 20 Teile trockene Baum-

Digitized by Google

schwefelsäure[111]) als Zusatz zur Ameisensäure. Die weiße zähflüssige Masse, die sich beim Niederschlag der formylierten Zellulose in viel Wasser ergibt, ist löslich in Ameisensäure und in Zinkchloridlösung und unterscheidet sich von den Formylzellulosen der übrigen Art durch ihre Löslichkeit in Pyridin. Die Patentanmeldung gebenen aus, daß nach dem Eindampfen von Lösungen ihrer Formylzellulose ein farbloser, durchsichtiger und biegsamer Film zurückbleibt. Nach dem Verfahren von C. E. Dunlap[112]) können Zellulosestoffe auch in der Kälte hergestellt werden durch die Wirkung von Ameisensäure auf Zellulose oder ihre Derivate in Gegenwart von aliphatischem oder aromatischem Ester von Schwefelsäure z. B. Anthylschwefelsäureester. Wie die Reaktion in Gegenwart von Lösungsmitteln ausgeführt wird, ergeben sich klebrigzähe Endprodukte bei Abwesenheit von Lösungsmitteln gelatinöse Produkte. Die Verwendung von Glanzstoff-Fabrikation bringt zeigt,[113]) daß die Hydrozellulosen die man in großen Mengen zu billigem Preis erhalten kann, z. B. erstmalig in Nitrozellulosefäden (Luftnitrozellulosegespinnen (nach dem Kupferammoniumverfahren) oder als Ausschuß von der Kunstseidefabrikation, ein sehr geeignetes Rohmaterial für die Gewinnung von Formylzellulose sind. Sie besitzen diese Ausschußware in gewöhnlicher Ameisensäure von 95 bis 100% Stärke wärmen langsam an, bis die Zellulose in Lösung geht und können dann diese Lösung direkt mittels Durchpressen durch Spinndüsen zu künstlichen Gespinsten verarbeiten. Die Formylierung der Rohmaterialien kann auch bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, wird aber durch das Erwärmen auf 40—50° beschleunigt, während bei noch höherer Temperatur der Prozeß schnell von statten geht, die Lösungen aber zu dünn werden, wahrscheinlich wegen fortschreitender Hydrolyse der Hydrozellulosen und der Bildung von höhere und komplizierte hydrierten Formylzellulosen. Das beste Merkmal für die Qualität des gewünschten Produktes ist der Glanz und die Elastizität des aus den Lösungen hergestellten Films[114]). Nach

Wunsch kann die Zellulose auch vor der Formylierung in verschiedenen Tönen gefärbt werden, je nach der Art der Farbstoffe: Algol, Indanthren, Kuvanthren, Helindon, Katigen etc. und beständig gegenüber den Säuren, die bei der Formylierung in Anwendung kommen.[115]) Zum Beispiel, 200 Teile Baumwolle gefärbt mit Indanthren RS werden mit 100 Teilen Ameisensäure und 3—10 Teilen Schwefelsäure formyliert, so daß man eine dunkelblaue Lösung erhält, aus der die tiefblaue Formylzellulose gefällt und in der üblichen Weise mit Wasser, ohne Schaden für die Farbe, gewaschen werden kann. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln löslich und aus den Lösungen lassen sich blaue Filme erzielen. Mit anderen passenden Farbstoffen wird das Verfahren in analoger Weise durchgeführt.

Die Anzahl der Lösungsmittel für Formylzellulose ist beschränkt, da viele Lösungsmittel die Azetylzellulose ungeeignet für die Formylzellulose und oder gelatinierend auf sie wirken. Hinzu gehören Ammoniumthiocyanat ohne[116]) oder mit[117]) Methylalkohol, Triphenylphosphat[118]), Benzylbenzoat[119]), Methylformat[120]), Chloroform, Azetylchlorid[121]), Chlorameisensäure[122]), Chlorhydrin[123]), Chlorobenzylalkohol[124]), Kreosot[125]), Diazetin-Alkohol[126]), Epichlorhydrin[127]), Azetin[128]), Methylformat, Mannit[129]), Naphthylazetat[130]), Nitrobenzen[131]), Nitromethan[132]), Pentachloräthan und Alkohol[133]), Benzylidhydrapiegon[134]), Chloral

wolle verbringt. Die Auflösung erfolgt sofort ein und wird durch Erhöhung der Temperatur auf 30° beschleunigt. Schließlich bildet sich eine zähflüssige Lösung von Formylzellulose, die durch Zusatz einer großen Wassermenge gefällt werden kann. Oder man erhält eine Mischung aus 100 Teilen Ameisensäure von 95% 4 Teilen Zinkchlorid und 10 Teilen Salicylsäure und erwärmt hierin 20 Teile Baumwolle. Nach mehrstündigem Stehenlassen ergibt sich eine sehr zähe fertige Lösung. Hydrozellulosen und Oxyzellulose verhalten sich nach den Angaben des Patentes ebenso oder ähnlich. Wenn die Temperatur niedriger gehalten und das Quantum der Katalysatoren verringert wird, so bilden sich höher formylierte Verbindungen.

[111]) DRP 43[illegible]66, 1909.

[112]) FP 400604, 1909; hierzu J. S. C. I. 1911, 30, 137d.

[113]) US Ann. 4[illegible]5 8 d. August 1910; dP 1[illegible]14 1910; Zusatz 41[illegible], 1911; FP 429856, 1910; erster Zusatz 13. März 1911; DRP 233309, 1909; Belg. P. 234433 1911; Oest. P. A 4148, 1910; Schweiz. P. 53300 1910; Eng. Ann. C 3306 1911; dazu J. S. C. I. 1910, 29, 1194; 1911, 30, 179, 1050; 1912, 31, 479.

[114]) Es soll von Vorteil sein, die Lösungen nicht konzentrierter zu nehmen als 4% und bei einer Temperatur von etwa 15°. Hierzu kann dann der Lösung ordnungsmäßig in partiellem Vakuum abdestilliert werden, bis die gewünschte Konzentration erreicht ist. Diese Methode gestattet nicht nur die ökonomische Wiedergewinnung des meisten Überschusses an Ameisensäure, sondern erleichtert auch die Gewinnung der Formylzellulose mit anderen in Ameisensäure löslichen Substanzen, z. B. mit anstoßend machenden Körpern. — Nicht nur Abfälle aus Baumwollfäden sind verwendbar, sondern auch Zelluloselösungen, die aus irgend einem Grunde zum Verspinnen nicht mehr geeignet waren, können gefällt und die Zellulose nachgewaschen, gewaschen und getrocknet und in Ameisensäureester übergeführt werden. Sollten in gerade zu solchem Abfällen dienen, so kann man sie eigens zu diesem Zweck herstellen, indem man Zellulose in Kupferammoniumlösung löst, mit Säure oder Alkali ohne die Bildung von Fäden niederschlägt, vom Kupfer befreit, auswäscht und trocknet. Diese neuartige Hydrozellulosen dem Ausschuß von Kunstseidenfabrikation entsprechend, der den großen Prozeß des Spinnens und Zerreißens durchlaufen hat, sei verschieden von der sog., die man z. B. erhält, wenn man 1 Molekül Zellulose mit 2 Molekül Kupfer (in Form von Kupferammonium) durchtränkt, oder die man durch Mercerisieren

der Baumwolle mittels Alkalihydroxyd bekommt. Die extra hergestellten Hydrozellulose bildet, den Patentanmeldern zufolge eine lang immer klare Lösung als die gewöhnlichen alkalischlöslichen und ergibt zeitlich dicke Lösungen, offenbar weil die Zellulosegespinste höheren oder verschiedenen Wassergehalt besitzen als die gleichmäßiger getrockneten Fäden.

[115]) USP 994738 1911; EP 1556, 1911; DRP 237210, 1910; Belg. P. 233786 1911; Oest. Ann. A 1374 1911; Ausug. J. S. C. I. 1911, 30, 388, 1051, 1236, 1300; Chem. Ztg. 1910, 34, 252; FP 427445, 1911.

[116]) USP 804966, 1905; EP 4141, 1903; FP 351891, 1905; DRP 1[illegible]5379, 1904; 168542, 1905.

[117]) USP 1004114 1911; dP 411319, 1910.

[118]) EP 1[illegible]44 1910; FP 414417 1910, ohne Harnstoff; EP 14795 1910; FP 413414, 1910, mit Harnstoff.

[119]) USP 1027419, 1912; FP 132464, 1911, erster Zusatz 1. Juli 1911, zweiter Zusatz 15. Juni 1911, dritter Zusatz 13. September 1911; EP 20972, 1911; Belg. P. 241440, 1911; siehe auch USP 941360, 1910; EP 14591, 1910.

[120]) USP 9[illegible]4444, 1910.

[121]) EP 9357, 1907; FP 371010, 1907; DRP 169703, 1902, Zusatz zu DRP 148111, 1902; DRP 220478, 1907; FP 132164 1911; Belg. P. 241141, 1911. — USP 7[illegible]7, 1904; FP 3[illegible]088, 1902; FP 319[illegible]24, 1902; Zusatz Nr. 411 18. März 1902 zu diesem; DEP 14[illegible]06, 1902; DRP 151914, 1902; Zusatz zu vorigem DRP 148111 1902. — dP 4[illegible]458 1910; dP 4[illegible]438, 1910; Zusatz Nr. 14[illegible], 19. September 1911 zu vorigem; EP 1354[illegible] 14144, 1909; dP 13100, 1910; FP 460879, 1910; erster Zusatz hierzu Nr. 14469 13. April 1910; zweiter Zusatz 11. Juni 1910; Oest. Ann. 29 d 14444, 31. Juni 1906.

[122]) FP 444464 4444, Belg. P. 4[illegible]1 1911.

[123]) USP 1004454, 1911; SP 4[illegible]4 1910; FP 411299, 1910; Oest. P. 40646, 1910; Belg. P. 422106, 1910; Eng. Ann. M. 4694 30. Dezember 1909; Schweiz. P. 4[illegible]439, 1910.

[124]) FP 431264, 1911; Belg. P. 14[illegible]24, 1911.

[125]) FP 354943 1905, erster Zusatz hierzu 8. Juni 1905; EP 11277, 11278, 1905; DRP 185740 14414 1906; FP 11976, 1909; FP 11124, 1909; Oest. Ann. 9533 1. Juni 1906; Eng. Ann. R 2398 23. Dezember 1909; Fort. P. 7107 11. Dez. 1909.

[126]) USP 1005438, 1911; EP 11[illegible]29, 1911; FP 429754, 1911; DRP 246411, 1910; Can. P. 136438, 1911.

[127]) USP 1341134, 1907; [illegible]865, 1907; EP 11428, 1907; 1081, 153350, 14444, 1907; FP 417[illegible], 1907; D. P. 44042, 1907; Oest. P. 4[illegible]391.

[128]) FP 397429, 1908; DRP 4[illegible]4, 1907; FP 417027, 1910; Gl. P. 10[illegible]35, 1908; F. 393953, 1908; DRP 4[illegible]795, 1907; Oest. P. 41004, 1908; DRP 410414, 1907; USP 1[illegible]1185, 1912; Schweiz. P. 24445, Oest. P. 47409.

[129]) FP 434164, 1911; Belg. P. 241141, 1911.

[130]) USP 720400, 1903; DRP 161234, 1902.

[131]) USP 34123, 1903; [illegible]8865, 1905; dP 21628, 1906; DRP 153350, 159524, 1901; FP 317007, 1901; D. P. 42042, 1901; Oest. P. 3[illegible]1.

[132]) DRP 201108, 1907.

[133]) FP 4[illegible]4, 1911; Belg. P. 141251, 1911; FP 433104, 1911; Belg. P. 4[illegible]4, 1911.

[134]) DRP 202720, 1907.

alkoholat[31]), Acetyl Alkyl Anilin[32]), Naphthylazetat[33]), Chlorpalmitinsäure[34]), Aethylenchlorhydrin[35]), Azetaldehydchlorhydrin und Alkohol[36]), Aethylenchlorid und Alkohol[37]), Aethylmonochlorhydrin[38])

Die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. fanden in Milchsäure[39]) ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Ameisensäureester, nachdem Weith schon vorher[40]) die lösende Wirkung dieser Säure auf die entsprechenden Essigsäureester erkannt hatte. Die Glanzstoff-Fabriken lösen 10 Gewichtsteile Kunstseidenabfälle in etwa 100 Teilen Ameisensäure und setzen etwa 50 Gewichtsteile 80%ig. gel. Milchsäure hinzu. Der Ueberschuß an Ameisensäure wird in unvollkommenem Vakuum bei einer Temperatur von ca. 40° abgedampft und für den ferneren Verbrauch wiedergewonnen. Der verbleibende zähe Sirup kann in Fäden eingezogen werden, oder man läßt ihn zu einer biegsamen plastischen Masse erhärten. Soll die Masse nicht erst regeneriert werden, so wäscht man die Säure mit Wasser aus. Da die Zellulose sich in Ameisensäure zu einem Derivat dieser Säure löst, so folgt daraus, daß das sich ergebende Produkt in Ameisensäure löslich sein muß. Die Internationale Zelluloseester-Gesellschaft hat sich ein ähnliches Verfahren patentieren[41]) lassen, bei dem Formylzellulose durch die vereinigte Wirkung von Ameisensäure und Milchsäure plastisch gemacht wird. Anstatt Milchsäure läßt sich auch Phosphorsäure verwenden, wobei sich die im Handel erhältliche sirupdicke Orthophosphorsäure als am vorteilhaftesten erwiesen hat[42]). Das beste Ergebnis soll man erzielen, wenn man 1 Kilo ca. 99%ige Ameisensäure mit 1 Kilo Handelsphosphorsäure von ca. 84% Stärke mischt und 200 Gramm entfetteter, leicht gebleichter Baumwolle hinzufügt. Nach einigen Stunden ist die Zellulose in eine tief gefärbte zähflüssige Lösung übergegangen, die in Fasern, Fäden usw. verarbeitet werden kann. Um diesem Produkt plastisch zu machen[43]) wird eine Lösung dieser Formylzellulose bzw. Phosphorformylzellulose mit Amylazetat, Acetylformiat, Methyl-

[31]) EP 26667, 1909; FP 441618, 1910.
[32]) FP 427804, 1910.
[33]) FP 431264, 1911; Belg. P. 211251, 1911.
[34]) USP 855656, 1907; 852977, 1910.
[35]) USP 1027614, 1912; siehe auch USP 1031617, 1912.
[36]) USP 1027406, 1912.
[37]) USP 1027416, 1912.
[38]) USP 1027418, 1912; siehe auch USP 1027418, 1912.
[39]) EP 3813, 1911; FP 428658, 1911; Chem. J. S. C. J. 1911, 34, 1140, 1166.
[40]) USP 690611, 1901.
[41]) DRP 229161, 1910; siehe auch Fasti Dynamitfabrik-amen Kunstseidenfabrik und Arnimwerke DRP 237697, 1909; USP 872716, 1909; EP 6654, 1909; FP 400657, 1909.
[42]) FP 29216, 1910; EP 309, 1911; FP 423724, 1910; 110 Ann. 3116; V. 9653, 1910; Gest. P. 36 b; A. 9612, 1912; Ung. P. 3096, 1910; Schweiz. P. 55777; Ausug J. S. C. J. 1911, 30, 148, 616, 1118, 888; Chem. Abst. 1911, 5, 3340; Kunst. 1912, 2, 203.
[43]) USP 1029311, 1912; EP 6313, 1911; FP 126069, 1911; dazu J. S. C. J. 1911, 30, 1050, 1056.

alkohol, Aethylalkohol oder einer Mischung von Kohlenwasserstoffen und Alkohol verdünnt, worauf der Ester sofort sich als zusammenhängende zähflüssige Masse ausscheidet, die auf den Boden des Gefäßes fällt. Die darüberstehende Flüssigkeit kann abgegossen und der Niederschlag mit irgend einem Fällungsmittel gewaschen werden, worauf man ein halbfestes, durchscheinendes, gelatinöses Gummi zurückbleibt, das leicht mit Triphenylphosphat mischbar ist und damit eine harte, feste, durchscheinende plastische Masse ergibt[44]).

Seit 1902 haben E. Thomson und J. Cullen ein Patent[45]) auf den Gebrauch von Zelluloseestern einschließlich Ameisensäureester als isolierende Anstriche für elektrische Leiter. Der zu isolierende Draht erhält zuerst einen gut haftenden Anstrich von Canadabalsam oder venetianischem Terpentinöl, worauf die isolierende Zelluloseester in Lösung in wiederholten Malen aufgetragen wird. C. Ellis hat Kombinationen[46]) von Chloral mit Riemenöl, Amylacetat, Methylazeton, Methylazetylhydrat und Formylzellulose beschrieben als plastische Massen von großem Handelswert. Bei der Fabrikation von Kunstseide nach dem Verfahren der Chemischen Fabrik von Heydenreich A.-G. werden die Lösungen der Formylzellulose zuerst mit einem nichtlösenden Mittel bis nahe an den Fällungs- oder Gerinnungspunkt verdünnt und dann durch Düsen in ein Wasserbad zur Fällung gespritzt, worauf der Faden sich plötzlich oder doch schnell als sonst bildet. Es wird behauptet, daß der Faden dann schnellen, ohne Gefahr zu reißen, ausgezogen werden kann und ein Zusammenkleben der Fäden vermieden wird.

Nach dem Interesse zu urteilen, das diesen Estern, wie die angeführten Daten zeigen, zugewandt wird — und die meisten röhren je aus den letzten fünf Jahren her —, werden die Formylzellulosen sicherlich ihren sich auf eine starke wirtschaftliche Grundlage als lebensfähige Konkurrenten mit den Essigsäureestern stellen. Die Auffindung von geeigneten und dabei billigen Lösungsmitteln und zum plastisch machenden Körpern wäre nur weiter Schritt vorwärts, um diesem Zweig der Industrie von Zelluloseestern die solide Grundlage zu verschaffen.

(Siehe auch von H. Bronnert.)

[44]) Z. B., ein kg Ausschuß von Kunstseide wird in 10 kg 98%ige Ameisensäure gelöst und mit 6—4 kg Amylazetat gemischt. Beim Umrühren fällt eine halbfeste Masse von Formylzellulose aus, und dieses Ausfallen dauert beim Stehen der Lösung von selbst fort, bis zuletzt eine gallertige Masse bleibt. Hierauf werden 6 kg Kampfer zugegeben und die Masse plastisch durchgeknetet. Oder man rührt 1 kg Baumwolle oder andere Zellulose in eine Mischung von 10 kg Phosphorsäure von spez. Gew. 1.76 und 10 kg konzentrierter Ameisensäure, worauf der Ester mittels einer Mischung von Toluol und Aethylalkohol gefällt wird, bis das zuerst weißliche Gerinnsel nahezu durchsichtig und fest geworden, so knetet man 150 g Triphenylphosphat hinein.
[45]) USP 695137, 1902; Erneuerung 11697, 1902.
[46]) USP 696496, 1911; hierzu J. S. C. J. 1912, 30, 1051.
[47]) EP 30,3, 1911; FP 126436, 1911; Oest. Ann. A. 337, 1912; hierzu J. S. C. J. 1911, 30, 656, 1100.

Die Nitro-Kunstseide.

Von Ingenieur-Chemiker W. Mitschmeling.

(Schluß.)

Als Ausgangsmaterial dient Chlornatrium, das auf elektrolytischem Wege in Natriumhypochloritlösung übergeführt wird.

Allgemeines über die zur elektrochemischen Gewinnung von Bleichflüssigkeit erforderlichen Rohmaterialien. Wie ich schon sagte, ist für die elektrochemische Herstellung von Bleichflüssigkeit das handelsübliche Ausgangsmaterial eine wässrige Lösung von Steinsalz (Chlornatrium), zu welcher je nach dem zur Anwendung gelangenden Verfahren noch gewisse Zusätze gegeben werden. Man muß ausschließlich gutes Wasser verwenden. Hartes Brunnen- oder Quellwasser kann im allgemeinen durch Aetzkalk, wodurch die doppelkohlensaure Kalk ausgefällt wird, verwendbar gemacht werden. Allerdings liegt die Ursache an einem Mißerfolg nicht am Wasser allein, vielmehr ist es unbedingt notwendig, die Verunreinigungen des Steinsalzes mit in Betracht zu ziehen. Nach der Ermittlung ge-

Google

sauer Ana sen lassen sich die Verunreinigungen leicht unschädlich machen.

Das Steinsalz muß natürlich möglichst rein sein, insbesondere sollen bei der Elektrolyse von Salzlösung Sulfate, lösliche Magnesiumverbindungen, sowie Säure und Alkalien in nur geringen Mengen vorhanden sein.

Besonders nachteilig wirken Natriumsulfat (Na_2SO_4), Magnesiumchlorid ($MgCl_2$), Magnesiumsulfat ($MgSO_4$) und Natriumcarbonat (Na_2CO_3). Kalksulfat in Form von Gips ist weniger, in Form von Anhydrit dagegen überhaupt nicht schädlich.

Das für technische Zwecke zur Verfügung stehende Steinsalz ist nie rein, sondern enthält in größeren oder geringeren Mengen Verunreinigungen, die schädlich wirken. Andere als oben erwähnte Verunreinigungen sind von geringer Bedeutung.

Ich gebe noch einige Analysenresultate an, um daraus zu ersehen, wie ein Salz beschaffen sein muß, um für unsere Bleiche Verwendung zu finden.

	I	II	III
Na Cl	99,34	99,11	98,142
$Ca SO_4$	0,19	0,16	0,706
$Mg SO_4$	0,18	0,14	0,241
$K_2 SO_4$	0,00	0,00	0,187
$Mg Cl_2$	0,00	0,00	0,233
$H_2 O$	0,03	0,07	0,249
Unlöslich (Anhydrit)	0,26	0,57	0,243

Schon in der Tabelle III finden wir ein Salz, welches nur mit großer Vorsicht Verwendung finden darf, da es sehr viel Magnesiumsalze enthält, welche Abscheidungen schleimiger Natur von Magnesiumhydroxyd in den elektrolytischen Apparaten bewirken, die im Verlauf des ganzen Prozesses stören, gleichzeitig sind noch organische Stoffe zugegen, die das Auftreten von Schaum verursachen, der, wenn nicht direkt nachteilig, so doch störend sein kann.

Da nach den steuerbehördlichen Bestimmungen das reine Betriebssalz (denaturiert) mit allen möglichen Stoffen, wie Petroleum, Kienöl usw. verunreinigt wird, so kommt diese nicht zu unterschätzende Störung noch hinzu.

Als Zusätze finden Verwendung Aetzkalk CaO_1H_2, Aetznatron NaOH, Soda Na_2CO_3, Chlorcalcium $CaCl_2$, Harzseife und einige organische Stoffe.

Einrichtung des Bleichhauses. Es findet hier hauptsächlich der Apparat von Siemens & Halske Anwendung. An der Hand meiner Skizze, Figur 6, wird man ein übersichtliches Bild erlangen.

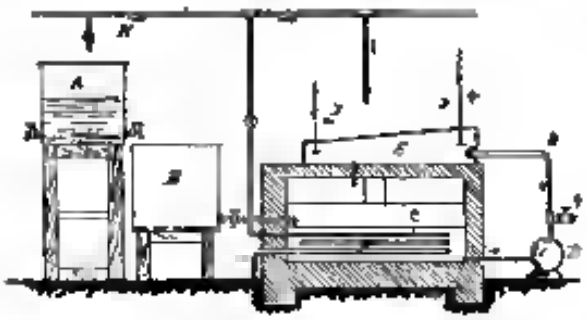


Fig. 6.

In A wird das Salz aufgelöst, im Bassin B durch Bedarf verdünnt und zum Abklären stehen gelassen. Die fertige klare Salzlösung wird in das zum Elektrolyseur gehörigen Kühlbassin C eingelassen und wird mit Hilfe einer kleinen Zirkulationszentrifugalpumpe D kontinuierlich durch den Elektrolyseur E befördert wird. Hier erfolgt die elektrochemische Zersetzung und damit die Umsetzung der Salzlösung in Bleichflüssigkeit. F ist die Bleichkühlschlange für gewöhnliches Leitungswasser. Die Zirkulation durch den Elektrolyseur wird so lange fortgesetzt, bis die genügende Konzentration erreicht ist. Der Strom wird nun abgestellt und die Lösung mit der gleichen Zentrifugalpumpe durch die Oeffnung G gleich in den Betrieb genommen. H stellt die Wasserleitung dar. Auf die eingehende Handhabung der Apparate kann ich in dieser Arbeit nicht eingehen. Ich will nur bemerken, daß besonders Konstruktionen und Materialschwierigkeiten da auftreten, wo man Anode und Katode aus verschiedenem Elektrodematerial wählt. Diesem wird Abhilfe durch das Verfahren D.R.P. 186452, D.R.P. 159662, D.R.P. 186453, D.R.P. 88341, D.R.P. 195820, D.R.P. 132588 und D.R.P. 138537 geschaffen.

Im großen ganzen gelangen in den Betrieben die folgenden Systeme von Bleichelektrolyseuren in Anwendung: 1. Siemens & Halske, 2. Dr. Karl Kellner, hergestellt bei Siemens & Halske A.-G. Wernerwerk, 3. System Dr. Schoop, System Haas und Dr. Oettel, 4. System Vogelsang.

Ich führe noch an, daß speziell über die elektrische Bleiche von den Herren Willy Ebert und Josef Nußbaum, Berlin, ein neues Werk erschienen ist, das über jeden Punkt sowie im allgemeinen als auch im einzelnen Aufschluß gibt.

Die Bleichlauge wird bei 40° C verwendet. In den Betriebsuntersuchungen muß auf 1 Liter Bleichflüssigkeit 0,5 g aktives Cl festgestellt werden.

Als saures Bad findet H_2CO_3, HNO_3 und HCl Verwendung.

Das Chlor der Salzsäure läßt sich später am leichtesten auswaschen. HCl wird daher mit Vorliebe verwendet. Immer gibt sie der Seide einen weichen Griff. Schwefelsäure verhält sich ebenso, ist aber viel teurer und wird daher nicht angewendet. Salpetersäure hat nur den einen Vorzug, daß sie die Seide knirschend macht, was ihr den Anschein echter Seide gibt, sonst vermeidet man gerne jedes Nitrat.

Falls die gebleichte Seide zu hart aus, so kann man sie leicht durch Seifenlösung wieder weich machen. Ich gebe hier keine bestimmten Zahlen an, da die Menge der zuzuwendenden Seifenlösung ganz von den dem Garn der Seide abhängig ist, im allgemeinen wird als Maximum eine 1 prozentige Seifenlösung angenommen (Gewichtsprozente).

In verschiedenen Fabriken wird die Seide vor dem Bleichen abgeweicht, indem sie mit neutralen Seifen oder wasserlöslichen Oelen bei 50° C 1 Stunde lang behandelt wird.

Nachdem nun die Seide den Bleichprozeß passiert hat, wird sie gut ausgewaschen, der größte Teil des Wassers in Zentrifugen vorsichtig abgeschleudert und bei gelinder Temperatur getrocknet.

Es ist nun Ansichtssache, ob man schnell und warm oder langsam und kalt trocknet. Mir sind alle Trockenverfahren bekannt, allein ich habe die Beobachtung oft genug gemacht, daß beim heißen Trocknen der innerwandliche Wasserdampf die Festigkeit stark beeinflußt, außerdem dehnen respektive ziehen sich die Fäden ungleichmäßig, was beim späteren Strecken der Seide durch Knüppen der Fäden in den Docken bemerkbar wird. Allerdings hat schnell getrocknete Seide einen relativ höheren Glanz. Ich würde Seiden, die roh oder nur gebleicht direkt verwendet werden, heiß, hingegen Seiden, die noch gefärbt werden sollen, kalt trocknen.

Der Glanz der Kunstseide wird durch Kalandrieren oder Satinieren etwas erhöht. Stahlwalzen erzeugen

den scharfsten Glanz; um nun den Effekt noch zu erhöhen, werden die Walzen mit einer Bohrung versehen, welche zum Einströmen von Dampf dient. Immerhin dürfte diese Operation durchaus nicht vorteilhaft sein, da die Faser dadurch leidet.

Die Qualität der Seide wird nach dem Glanz und der Festigkeit bestimmt.

Fassen wir nun alles zusammen und baut nach dem Gesagten eine Kunstseidefabrik, so müßten sie nach dem folgenden Situationsplan angelegt werden.

Figur 7 veranschaulicht uns eine Kunstseideanlage nach modernstem Stil. Es soll darauf Gewicht gelegt werden, daß die Gebäude alle einstockig sind und obern Beleuchtung haben. Daß man möglichst am Bahnkörper baut, ist wohl selbstverständlich. Ferner muß Sorge getragen werden, daß genügend Wasser vorhanden ist, da Letzteres bei der Fabrikation außerordentlich viel beansprucht wird.

Fig. 7.

1 Bau und Direktorwohnung. 2 Wagezimmer des Laboratoriums. 3 Allgemeines Laboratorium. 4 Nitrierlaboratorium. 5 Vorzimmer für Chemikalien und Glas. 6 Raum zum Präparieren der Baumwolle für die Nitrierung. 7 Waschhausanhalt 2—3 Holländer, 4—5 Holzbottiche zum Waschen der Nitrozellulose nach Schlaudri. 8 Korridor. 9 Nitrierhaus I enthält eine doppelte Batterie hängender Tauchbottiche (siehe 20—30 Stück zusammen). 10 Zentrifugen. 11 Säuremischkasten. 12 Dasselbe. 13 Säuremischhaus. 14 Denitrierhaus. 15 Bleiche. 16 Zwischenraum. 17 Spinnsaal. 18 Kollodiumhaus. 19 Destillationsraum zum Wiedergewinnen von Methylalkohol. Äthyl-Alkohol aus dem Lösungsmittel. 18 Trockenhaus für Kollodiumwolle. Umgeben und von einem Erdwall umgeben. 19 Klärgruben. 20 Wasserreinigungsvorrichtungen. 21 22 23 24 Schlämpen. 25 Kesselhaus. 26 Maschinensaal. 27 Reparaturwerkstätte. 28 Wage. 29 Kantine. 30 Badezimmer. 31 Kohlenbunker.

Was die Wasserreinigung anbetrifft, so möchte ich nicht übergehen einen besonderen recht häufig auftretenden Fall anzudeuten.

Die meisten Fabrikwasser sind durch nisensaures Humin verunreinigt. Man kann solche Wasser vollkommen mit Aluminiumsulfat reinigen $Al_2(SO_4)_3$. Die Fällung ist eine mechanische und muß dann durch das Wasser durch Sandfilter fließen. Hier muß besonders beobachtet werden, daß kein Überschuß von Aluminiumsulfat eingeleitet wird, da sonst leicht freie Schwefelsäure im Wasser nachweisbar ist, die dem Betriebe schadet. Ebenso würde ein Überschuß absolut nicht reinigend wirken. Die normale Menge ist ungefähr 30 g pro 1 cbm.

Die Abwässer hingegen sind äußerst schwer zu reinigen und muß hier eine besonders scharfe Kontrolle ausgeübt werden. Man kann den schädlichen Substanzen mit gelöschtem Kalk im Ueberschusse fällen. Es gibt sehr verschiedene Reinigungsanlagen, aber mehr oder weniger arbeiten sie alle unzuverlässig und bleibt die Reinigungsanlage immer ein Sorgenkind der Fabrik.

Die fertige Kunstseide. Die Nitrokunstseide zeigt einen viel höheren Glanz als die Naturseide, fühlt sich aber etwas härter als diese an und hat nicht das Charakteristische der Maulbeerseide, den streckenden Griff. Die Dichtigkeit beträgt nach neueren Angaben 1,41—1,66. Im allgemeinen kann man rechnen, daß das spezifische Gewicht der Nitroseide 8—15 Prozent höher ist als das der Naturseide. Nach den Angaben von Brennert, Jahresbericht der Industriellen Gesellschaft in Mülhausen i. E. 1900, soll das spezifische Gewicht der Kollodiumseiden 1,3—1,55 sein, das der Nitroseide 1,40—1,45. Ich glaube, diese Daten liegen innerhalb zu engen Grenzen. Hannak (nach Oesterreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 468) stellte bei 110—115° folgenden Wassergehalt fest:

Italienische Rohseide	8,71
Seide von Près de Vaux (Chardonnet)	11,90
„ „ Fismes	10,92
„ „ Wolston	11,32
Lehnersche Seide von Glattbrugg	10,45
Zelluloseseide (Glanzstoff)	9,20
Gelatineseide	13,48

Die getrocknete Nitroseide nimmt aus der Luft wieder Wasser auf. Nach neueren Angaben von der Seidentrocknungsanstalt Elberfeld-Barmen (Oesterreichische Wollen- und Leinen-Industrie, 24. Jahrgang, Nr. 9, S. 505) soll die Kunstseide genau so viel Feuchtigkeit der Luft wieder aufsaugen, wie die Naturseide. Der höchste Feuchtigkeitsgehalt betrug 13,09 Prozent, der geringste 9,39 Prozent. Der größte Unterschied also 4,60 Prozent und der Durchschnitt sämtlicher Prozentverhältnisse war 11,30 Prozent. Auf Grund dieser Untersuchungen hat die Anstalt bei den Regierungen nachgesucht, Filialhäuser zu erhalten, die Feststellung des Handelsgewichts und die Prüfung der Kunstseide vornehmen und die hierbei in Frage kommenden gesetzlichen Bestimmungen für Rohseide anwenden zu dürfen. Die Regierung hat der Anstalt die Berechtigung verliehen, das Handelsgewicht der Kunstseide feststellen zu dürfen. Das zulässige Feuchtigkeitsgehalt, das dem gefundenen Trockengewicht zugezählt wird, beträgt 11,00 Prozent. Außerdem hat die Regierung die Anstalt beauftragt, das Roggewicht, den Titer, die Dehnung, Dehnbarkeit und Stärke der Kunstseide festzustellen. Die Gebühren sind dieselben wie bei Rohseide. In dem Feuchtigkeitsgehalt wird gleichzeitig die Feuergefährlichkeit mitbestimmt, da nicht denitrierte Seide nur 2—4 Prozent Feuchtigkeit hat.

Die Bezeichnungen, nach denen die Dichtigkeit der Seide bestimmt wird, sind folgende: Titer (Gehalt in Denier (französisches Gewicht = 1,275 g) bei Seidenbestimmungen = 0,0531 g. Bei der Numerierung des Seidenfadens nimmt man wievielmal Dreimal nur Stähnen Seide von 476 m (ancien titre) oder von 500 m (nouveau titre) wiegt. Stärke in g ausgedrückt. Dehnung in mm auf 1 m ausgedrückt. Z. B.:

Titer	Stärke	Dehnung
62 Denier	71	169 mm auf 1 m

Eine interessante Zusammenstellung hat R. W. Strehlenau in der Chemiker-Zeitung 1901, S. 1100, über die Festigkeit verschiedener Kunstseiden sowohl über unbeschwerte und beschwerte Naturseide gebracht.

Es beträgt nach seinen Angaben die absolute Festigkeit in Kilogrammen pro 1 qmm bei

Digitized by Google

		trocken	naß
Naturseide	Chinesische Rohseide nicht präpariert	53,2	46,7
	Französische Rohseide	50,6	40,4
	Französische Seide, abgekocht und präpariert	25,9	13,6
	Französische Seide, rot gefärbt, beschwert	20,0	18,6
	Französische Seide, blauschwarz gefärbt 710% Beschwerung	12,1	8,0
	Französische Seide, schwarz gefärbt 500% Beschwerung	7,9	6,8
	Dieselbe 140% Beschwerung	3,2	—
Collodiumseide	Chardonnetseide, ungefärbt	14,7	1,7
	Lehnerseide	17,1	4,3
	Streichenseide	14,4	3,6
	Glanzstoff ungefärbt	14,1	3,2
	Viscoseseide n. Cross & Bevan	14,4	3,3
	Neuste Viscoseseide	21,8	—
	Bastseidenfäden	11,9	16,6

Die Kunstseide besteht wie wir schon sagten aus 8—22 Einzelfäden. Die Dicke der Einzelfäden der Kunstseide beträgt 28,00—35,00 μ, die der echten Seide nur 8—14 μ, also im Durchschnitt 15 μ. Vergleicht man nun die geringe Festigkeit der Kunstseide, so ist es einleuchtend, daß nur ein höheres Titers 120—200 in den Handel kommt.

Die verschieden hergestellten Kunstseiden reagieren chemisch ziemlich gleich. Diphenylamin + Schwefelsäure gibt die bekannte Salpetersäurereaktion.

Dieses Reagens unterscheidet die Nitroseide von den anderen. Dagegen gibt es sehr empfindliche Reaktionen, um Naturseide von Kunstseide zu unterscheiden. Z. B. löst starke Kalilauge Naturseide, während sie die künstlichen mit Ausnahme von Gelatineseide nur zum Quellen bringt. Um die verschieden hergestellten Kunstseiden voneinander zu unterscheiden, übergießt man die Seide mit konzentrierter Schwefelsäure. Nitroseiden bleiben anfangs völlig farblos, erst nach einer Stunde ist eine Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Kupferoxydammoniakseiden nehmen sofort einen gelblichen oder schwarz-braunen Schein an. Viscoseseiden zeigen sofort eine rötlich-braune Lösung. Man macht am zweckmäßigsten Versuche mit bekannten Kunstseiden.

Referate.

Zelluloidlack als Konservierungsmittel von blank und glänzend polierten Metallen. (Ztschr. für Drechslerei.)

Zelluloidstücke, die nach Belieben vollkommen farblos sein können, bilden auf den Metallgegenständen einen so dünnen Schutzüberzug, daß der Metallglanz in gar keiner Weise beeinflußt wird, die Erscheinung des Irisierens nicht unterbricht und außerdem die Metalloberfläche vermöge der hohen Elastizität und Unempfindlichkeit des Zelluloids so geschützt wird, daß eine nachteilige Beeinflussung durch Feuchtigkeit und Luft absolut ausgeschlossen erscheint. Als Lösungsmittel verwendet man am besten ein Gemisch aus starkem Alkohol und Äther; das Zelluloid quillt in dieser Flüssigkeit zuerst stark auf und wird die Lösung nachdem sie stark geschüttelt worden der Ruhe überlassen, wobei sich der ungelöste Rückstand im Boden setzt und die klare Flüssigkeit abgegossen werden kann; diese gibt farblosen, glänzenden Lack, oder sie wird durch Zusatz entsprechender Mengen von Anilinfarbstoffen beliebig gefärbt. Viel billiger erhält man Zelluloidlacke auf folgende Art: Man bringt Kollodiumwolle zuerst in einen dicht verschließbaren Kasten, auf dessen Boden eine Schale mit Schwefelsäure steht und läßt sie in demselben 48—48 Stunden an die Kollodiumwolle vollständig ausdrücken. Die trockene Wolle wird in eine größere Flasche gebracht, mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge an Äther und zugleich die drei- bis sechsfachen Gewichtsmengen an sehr starkem Weingeist übergossen. Nach einigen Tagen hat sich die Kollodiumwolle ganz oder zum größten Teil gelöst und wird die klare Flüssigkeit in eine andere Flasche gegossen. In letzterer fügt man für 25—50 Prozent von der Gewichtsmenge der ursprünglich angewendeten Kollodiumwolle an Kampfer zu und hat nun einen vorzüglichen Zelluloidlack, der sich, auf die Gegenstände aufgetragen, nach zu einem vollkommen durchsichtigen und stark glänzenden Überzug erhärtet. Die Zelluloidlacke besitzen eine sehr große Haltbarkeit, und dennoch bei ihnen das Abspringen auch dickerer Schichten gar nicht vor. Um die Zelluloidlacke zu färben, löst man einen beliebigen Anilinfarbstoff in sehr starkem Weingeist, fügt die entsprechende Menge der Lösung dem Zelluloidlack zu und mischt durch kräftiges Schütteln. Beim Überziehen von Gegenständen mit Zelluloidlack sollten dieselben nur getaucht, nicht gestrichen werden und nun muß sie bei einer bestimmten Temperatur trocknen, um das sogenannte Irisieren zu verhüten. Die zu überziehenden Gegenstände müssen frei von allem Fett sein, können zwar mittels eines mit feinem Bimsmehl aufgetragen werden, doch ist das Tauchverfahren vorzuziehen, da der Überzug viel gleichmäßiger ist. Die Gegenstände werden an feinen Drähten befestigt, in das Bad getaucht, sofort herausgenommen, abtropfen lassen und dann in einem Raum, der auf mindestens 28° R (= 35° C.) erwärmt ist, getrocknet, um sie solange bleiben, bis sie vollkommen getrocknet sind. Sie sind dann gebrauchsfertig. Das Lackbad gibt man am besten in einen hermetisch verschließbaren Kasten mit Zink- oder Glasauskleidung, der sich in einem dahin Raum, der sich rasch verbreitenden Geruches wegen befindet und ist für raschen Abzug der Verdunstungsprodukte zu sorgen. Wo dieser nicht zu erzielen ist, soll an dem Kasten eine Abfallvorrichtung angebracht sein, durch welche der nicht benutzte Lack in Flaschen abgeleitet wird. -s.

Ahrens F.: „Ein Beitrag zur Kenntnis der kolloidalen Natur des Kautschuks" (Chemiker-Ztg. Cöthen, Jahrg. XXXVI, 1912, Nr. 54, S. 505—506.)

Über die eigentümliche Aggregatzustandsveränderung, welche beim „Vulkanisieren" des Kautschuks eintritt, werden die verschiedensten Annahmen gemacht. Fäulnis, Enzyme, Bakterien und sogar direkte physikalische Wirkung des Kolloidgebildes durch Lichtenergie. Ahrens teilt diese von denen Auffassungen, sondern meint, es erfolge in der Oberfläche des Kautschuks Sauerstoffaufnahme. Die auch sauerstoffreichen Partien nehmen den Sauerstoff von oxydierten Teilen aus, reduzieren diese und verflüssigen sich selbst. Der Autor nimmt an, daß 2% Sauerstoff ein notwendiger Bestandteil des Kautschukkolloids sind, welche sich nicht aus dem Kautschuk entfernen lassen. Ähnlich den Gallertgeleen in der Gelatinelösung suchen sich auch die mikroskopischen Kautschukkügelchen in dem Latex gegen Zerstörung zu schützen, und zwar dadurch, daß sie begierig Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und vielleicht mit diesem und Bestandteilen des Serums eine sauerstoffhaltige Schutzhülle bilden. Wird die Bildung der Schutzhülle durch Zusatz von Jodjodkalium (Schwefelsäure verhindert, so nimmt man auch die Koagulierung einen sehr mindertätigen und oft klebrigen Gummi, wie das ja bei vielen afrikanischen Sorten der Fall ist. Wird im fertig dargestellten Kolloid die Schutzhülle durch mechanische oder chemische Mittel zerstört, so dann die Bildung einer neuen Hülle nicht mehr, indem weil eben die Bildungsfaktoren, die Bestandteile des Serums nicht mehr vorhanden sind. Verletzt man ein dargestelltes Kautschukkolloid z. B. durch einen Einschnitt, so wird das Innere des Kügelchens bloßgelegt und nimmt nun aus der Luft begierig Sauerstoff auf, doch wird in diesem Falle keine neue Schutzhülle gebildet, weil das Serum fehlt, sondern die Oberfläche verflüssigt sich. Diese Verflüssigung schreitet natürlich nun bis im allgemeinen Zerstörung fort (Autodialyse). Den Beweis für seine Theorie schlägt Ahrens dann, daß er einen Parakautschuk in zwei gleiche Teile teilt, die eine Hälfte stark auf die Weise mechanisch bearbeitet, hierauf lässt er beide Hälften in der gleichen Menge Benzol. Nach einigen Monaten ist die geknetete Probe dünnflüssig, während die ungeknetete Probe fest geblieben ist. Letztere enthält den noch unverletzten Schutzhüllen. Nach Ahrens ist die Nitrostruktur im Kautschuk nichts anderes als die unzähligen Seidenhüllen je eines Molekularkomplexes, während die Faradeuten zusammengezogene Fragmente von zerstörten Schutzhüllen darstellen. Dr. R. Dignas.

A. Jandhal: Die Verarbeitung des Zelluloids. (Die Zelluloid-Industrie.)

Kämme und Bürstenschildhalter. Die Fabrikation des Zelluloidkammes ist im Verhältnis zur Herstellung von Kämmen aus anderen Rohstoffen sehr einfach. Horn, Schildpatt, Elfenbein sind Naturprodukte, man muß sich bei diesen den gegebenen Verhältnissen anpassen, nach 1000 und Abfall nicht vermeiden. Bei Hartgummi sind große Maschinenanlagen nötig. Bei Zelluloid schneidet man zuerst die Platten in der gewünschten Stärke von einem Block heraus, die auch für alle möglichen anderen Zwecken angefertigt sein dann. Gelatiert eignet sich entschieden weniger für Kämme als

Zelluloid sowohl wegen der Härte und Sprödigkeit des Materials als auch weil er sich nicht so gut verarbeitet. — Für Kämme aus Zelluloid sind ire grossen und ganzen keine anderen Einrichtungen nötig als für andere Zelluloidwaren. Wärmeplatte, Einschnittmaschinen, Bohrer, Biegen, Fräsen, Hobeln, Sägen, Schleifen und Bolieren, einzelnen auch imitierten Edelsteinen etc. Das Rohmaterial wird durch Erwärmen auf der Wärmeplatte oder in heissem Wasser erhitzt und erweicht oder, z. B. beim Fräsen, Sägen, Hobeln etc. gleich im trockenen festen Zustand meist verarbeitet. Die einfacheren und billigeren Artikel stellt man auf dem Wege des Doubleirens her, wobei aus dem verarbeiteten Stück gleich ein ganzer Kamm mit einem Mal herausfallen, die Zwischenräume des einen Stückes bilden die Zähne des andern, gleichzeitig mit hergestellten Kammes. Das Material wird in der Weise zugeschnitten, daß die Platten genau die Breite und Länge meiner ineinandergeschobenen Kämme haben; die Platten werden zuerst auf der Wärmeplatte erweicht und gelangen dann unter die Doublierma schine, in der sich zwei Messer befinden, die in der dorm der Zähne zueinander in schrägem Winkel eingestellt sind. Während das eine Messer sich dabei, wird das Stück um soviel vorwärts transportiert als es die Breite des Zahnes erfordert, gleichzeitig senkt sich das andere Messer durchschneidet das Material, hebt sich wieder und der Schlitten schiebt die Platte weiter vor. Beim Doubleren dadurch man deinen weiteren Artikel als den durch das Anschlagen und Fräsen der Zähne entstehenden. Nach dem Doubleren werden die beiden Teile (erwärmt) nacheinander gerissen und die beiden Kämme sind in rohem Zustand fertig; die bessere und feinere Sachen werden die Zähne nicht mit der Doublermaschine, sondern fast ausschließlich durch Aussägen mit Kammschneidemaschinen aus dem Material herausgearbeitet. — Die roten Kämme werden mittelst Fräser meist bearbeitet. — Zur Herstellung von Zelluloid-Hornersatz werden passende Stücke auf der Sandscheibe oder dem Schleifstein zugespitzt und dann durch Sägen in die richtige dorm gebracht. — Kämme und Haarschmuckgegenstände müssen entfettet und die Schleifteil passieren. Für billigere Artikel wird hierbei eine Lederscheibe, für bessere eine Lampenschalbe verwendet. — In Deutschland wird hauptsächlich billigeres Material verwendet, es würde sich aber — besonders auch für Export — die Anfertigung besserer und feinerer Artikel lohnen. —k.

F. C. van Heukl: Ueber Standöl. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 1880.)

Verf. befaßt sich wegen der nicht sehr gewissen bekannten Zusammensetzung des Standöls auf die Arbeit von W. Lippert (Chemiker-Ztg. 1897, S. 776), geht dann auf die Geschichte dieses Materials genauer ein (vgl. auch Farben-Ztg. XVII, S. 471), sowie auf die verschiedenen Bereitungsarten. Auch die heute nicht selten als Ersatzprodukte benützten, unter geringem Erhitzung mit Luft, Sauerstoff oder Ozon durchblasenen Leinölsorten (vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, S. 571) werden in Kürze erwähnt, es folgt dann die Beschreibung der Eigenschaften, sowie die der Qualitätsprüfung des Standöls. d. Z.

Willi Fiedler: Etwas vom Fußbodenanstrich. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 1882.)

Die schlechte Haltbarkeit mancher Fußbodenanstriche rührt von der falschen Zusammensetzung der Fußbodenbeschaffenheit. Verf. eine genaue Angabe über die Art und Weise gibt in der dieselben „grundsätzlich" sind. Zum Vorteil schlägt Verf. eine Mischung von rohem Leinöl vor, dem 1/4 Teile Sikkativ und 1/4 Teile Terpentinölersatz beigegeben sind, welches Gemisch mit einem Lappen ganz dünn und in der Weise aufgetragen wird, daß ein Stehenbleiben von Öl auf dem Holz gänzlich vermieden wird. Um Anstrich und Verdünn in einer Operation zu erledigen, dann das „Vorölt" mit der trockenen Farbe verrührt werden. Wird ein dabei Glanz gewünscht, so wird dieser durch Kunstharzlack oder Harttrockenöl am besten erhalten. Soll der Fußboden gebohnert werden, so ist die Ueberzug mit einer spirituösen Schellacklösung (etwa 1:2) zu empfehlen, der auch anwendbar ist, wenn durch unsachgemäße Verwendungsweise der Anstrich dicht. F. Z.

Goldfarben. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 1942.)

Nach dem Verwendungszweck werden nun verschiedenen Vergoldungsarten unterschieden: Goldfarbenlösungen, echte Blattvergoldungen, mittlere Goldfärbungen und demnach Vergoldungen. Von Blattvergoldungen werden „Glanz" und „Oelvergoldung" unterschieden, letztere auch Imitationsfarbe genannt. Aufführung der Zusammensetzung und andere Angaben. F. Z.

C. F. van Heukl: Amsterdam. Ueber die Gewinnung von Kauri-Kopal. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 1944.)

Die Harzgewinnung in Auckland (Neuseeland) wird näher beschrieben. F. Z.

Aus der Hefeöl des Terpentinöls und des Harzes. (Farben-Zeitung 1912, XVII, Seite 1905.) d. Z.

Die Entwicklung der amerikanischen Farben- und Lackindustrie. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2000.) d. Z.

Otto: Ueber Kampferöl. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2035.)

Angabe der wichtigsten physikalischen und chemischen Konstanten von leichtem und schwerem Kampferöl sowie Aufführung neuerer vom Verf. stammenden Prüfungsarten. F. Z.

Bestimmung der Resistenz von Oellacken. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2108.)

Aus einer birnenförmig erweiterten Röhre läßt man eine bestimmte Menge Lack ausfließen, und bestimmt die Bedeutung, die für diesen Vorgang notwendig ist, um zwei angeschnittene Marken zu passieren. Auch kann der Geschwindigkeit, mit der sich eine Luftblase oder eine Glaskugel in der zu untersuchenden Flüssigkeit unter bestimmten Bedingungen bewegt, ein Kauritzens-Bestimmung benutzt werden. Bei besonders zähen Lacken läßt man die Röhre nur halb und läßt die Kugel nur ihr von vorherein eine gewisse Beschleunigung zu geben, von einer bestimmten Höhe herabfallen. F. Z.

W. Vaubel und E. Dillner: Zur Kenntnis der Kautschukharze des Handels. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2109.)

Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Bestimmung von Schmelzpunkt, Aschegehalt, Säure-, Brom-, Jod- und Verseifungszahl, deren Resultate tabellarisch zusammengestellt sind. Von einem Teil der untersuchten Harze wird das optische Drehungsvermögen konstatiert. Ueber die Verwendbarkeit der Kautschukharze müssen die praktischen Versuche, die natürlich eine längere Zeit in Anspruch nehmen dürften, abgewartet werden. F. Z.

Wilhelm Stodder: Die Harz- und Terpentinölgewinnung in Oesterreich. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2111.)

Beschreibung der äußerst primitiven Herstellungsarten von Harz und Terpentinöl, wie sie in dachwerkgedeckten, mit Brettertdach versehenen angewendet werden. F. Z.

Otto: Vergleichende Untersuchungen über die Methoden von Herzfeld und von Elsner zur Prüfung des Terpentinöls. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2215.)

Verf. stellt die Zahlen für die Resultate, die nach den Angaben der genannten Autoren erzielt werden, in mehreren Tabellen nebeneinander und vergleicht damit die von ihm selbst gefundenen Werte. F. Z.

K. Rohn: Einiges über die Oelkitbereitung. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2119.)

Oelkitte bestehen aus Leinöl oder Leinölfirnis, die häufig durch Harzöl ersetzt werden, dem Füllmittel zugesetzt sind. Die Wahl dieser Materialien richtet sich nach dem Verwendungszweck und ist eine äußerst verschiedene und reichhaltige. Es werden aus den Herstellungsweise von Kitten, auch die Zusammensetzung von Kittfindereien und Kittfabriken, sowie die von Diamantkitt (bestes Schutzmittel gegen Rostbildung) und von Sudfinkitt angegeben. F. Z.

Sojabohnenöl mit besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung in der Lackindustrie. (Farbe und Lack 1912, S. 342.)

Verf. führt die Resultate der von ihm selbst ausgeführten, chemischen Untersuchung von Sojabohnenöl an und beschreibt den Verlauf einiger praktischer Versuche mit diesem Material, die sich ungünstig verlaufen, wodurch sich Verf. veranlaßt sieht, die Fachgenossen zu weiteren Versuchen auf diesem Gebiet aufzufordern. d. Z.

P. M. Gascoyne: Bakteriolische Tränkung des Kautschukharzes. (Farbe und Lack 1912, S. 258.)

Verf. rät, die Kautschukharze einmal wie möglich als Ersatz für Kolophonium heranzuziehen, um sich von den Treibereien der amerikanischen Harzmagnaten möglichst unabhängig zu machen. Das im Inlande gewonnene Kautschukharz wird nun Preise von Mk. 8—14, der ausländische für Mk. 10—15 pro 100 Kilo auf den Markt gebracht, während Kolophonium zur Zeit etwa auf Mk. 35 steht. In der betreffenden Tabelle „Harze" die Spalte I soll zwischen „gelber Harz" und „Sarape" das Wort „Kautschukharz" eingefügt werden, was für die Einführung dieses Materials und seine Konkurrenzfähigkeit auf dem Weltmarkt sicher einen großen Fortschritt bedeutet. F. Z.

Etwas über japanlack und japanlackarbeiten. (Farbe und Lack 1912, S. 2[illegible].) F. Z.

Erich Stock: Trockenstoffe für die Lackfabrikation und deren Verwendung. (Farbe und Lack 1912, S. 272.)

Aufführung der bekannten Lacktrockenmittel und deren wichtigsten Eigenschaften. F. Z.

Bücher-Besprechungen

Researches on Cellulose. III (1905—1910). by C. F. Cross and E. J. Bevan. — Trans. Ken. [illegible] — Longmans, Green and Co. London E. C. — 1912.

Die Verfasser vorliegenden Buches sind durch ihre experimentellen Arbeiten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen und technischen Zellulose-Chemie in hohem Maße „[illegible] Zellulose" zusammengestellt, die früher erschienenen Bände I und II umfassen die Zeitabschnitte 1895—1900 bezw. 1900—1905, während der vorliegende Band III die neueren Untersuchungen der Jahre 1905—1910 berücksichtigt. — Auch einen eingehenden allgemeinen Kapitel wurde auch die Beziehungen mit Biologie behandelt werden. Indem wir die Materie in folgende Abschnitte gegliedert: I. Zellulose — Normal Zellulose — [illegible] — 2. Zellulose-Hydrat (Acetylzellulose — [illegible] — Xanthogenatureaction.) — 3. Ligno-Zellulosen. — Einwirkung des Halogen — Konstitution — Autoxydation.

Digitized by Google

4. Anwendung in der Technik. — Kunstseide. — Filme. — Zelluloseacetate. —

Die Autoren haben die Arbeiten auf dem einschlägigen Gebiet referiert, sowohl ihre eigenen als die aus den Laboratorien von Oel (Hannover), Sudmalbe (Darmstadt), Kadenacy (Heidelberg) etc. — Unsere Leser dürften besonders auch die Mitteilungen von J. N. Gladstone über Verwendbarkeit von Zelluloseacetaten zur Herstellung von Zelluloid, sowie die von R. Ditmar über Isolationsmaterialien mit Azetylzellulose-Unterlage interessieren. — Die Bücher von Cross und Bevan dürfen in keiner Zellulose-Bibliothek fehlen. -a.

Das Zelluloid. Von **Massalon, Robert** and **Cillard.** Übersetzt bearbeitet und ergänzt von Dr **Gustav Rugwitt.**

Zu der Besprechung auf Seite 314 der Nr. 14 dieses Blattes teilt uns Herr Dr. Rugwitt mit, daß nicht nur der dritte Teil dieses Buches von ihm neu aufgenommen, bezw. bedeutend erweitert wurde, sondern auch noch der große Abschnitt „Verwendung des Zelluloids in der Photographie" in dem zum ersten Mal eine zusammenfassende Abhandlung über die Fabrikation von Kino- und anderen Filmen gegeben wurde, ferner „Lacke und Lösungen aus Zelluloid", „Statistische Angaben", „Unfallverhütungsvorschriften", „Dünnwäsche", „Phonographenwalzen und Grammophonplatten" u. a. m.

Die Bandweberei (Bandwirkerei). 1. Teil. Die Bindungen, Patronen und Montierung von **Otto Beth,** Fachlehrer an der höheren Fachschule für Textilindustrie zu Barmen. — Zweite Auflage. — Mit 314 Textilbildungen und 14 Musterfolgen. — Verlag von Dr. **Max Jänecke** in Hannover und Leipzig 1912. Preis geb. Mk. 4.50.

Die Bandweberei bietet nicht nur für den Handfachmann, sondern für jeden, der mit der Textilindustrie Fühlung hat oder gar in ihr tätig ist, manches Interessante. Im allgemeinen unterscheidet man je nach Herstellung und Verwendung: Glatte Bänder in Taft-, Köper-, Atlas-, Ripe usw. Bindung aus Baumwolle, Leinen, Wolle, Seide etc. oder verschiedenen Geflechten; Herren- und Damenhutbänder und Damenbesatzbänder nebst Gaze-, Gürtelbändern usw. Hutbänder und Hohlschlipse, Kragenbänder, Mützen- und Nuttenbänder, Wäschebänder, Korsett- und Schürzenbänder sowie Stickbänder, Hosenträger, Strumpfbänder, Gummiband, Gardinenbänder und Petit Lacet, Samtbänder, Wagenborten, Kleiderbänder und Gürtel, Möbelgarnitenbänder, Tapisseriebänder, Jalousiebänder, Bandstuhlspitzen, Kirchenborten und Paramentenbänder, Kleiderborten, Kragen- und Rockeinlagen, Handel- und Stiefelbänder, Sammtgürtel und elastische Gürtel, Modebänder und Modebänder etc. — Von Rohstoffen werden wohl ziemlich Garnillamen, Baumwolle, Leinen, Wolle, Seide und Kunstseide sowie Metallgespinste, Gummifäden, Glas, Stroh und Federn, ferner alle möglichen Hilfsstoffe verarbeitet. Das vorliegende Werk, dessen erste Auflage raschen Absatz fand, umfaßt auf Bände der erste Band umfaßt die Bindungen und Bindungselemente in Bildungen. Wir finden die Kapitel über die Patronen, den Rapport, die Taftbindung, Köperbindung, Atlasbindung, Ripe- und Wirfeldbindung, Neuerungen aus den Köperbindungen, Ableitungen aus der Atlasbindung, ferner über verschiedene andere Bindungseffekte, ferner Bindungen mit Figuren und Figurschüssen, Hohlschlußbindungen, Hohlgewebe und Doppelgewebe, feste Kanten, Einzugbindungen, Bänder mit Gitterstichfiguren, Noppen, Bindungen mit mehreren Ketten und einem Schuß, Bindungen mit mehreren Schüssen von einer Kette, Hohlkordeln, Hut- und doppelschußbindungen mit Stangenfäden und Figurfäden, Rohlgewebe mit Verbindungen zwischen Ober- und Untergewebe, Bindungen mit Steppstich, Bindungen mit Füllschuß, drei- und mehrfache Bindungen, Bindungen für Samt- und Plüschgewebe, Bindungen für Kreuzschuß und sonstige Effekte und Bindungen in Bändern. 314 Abbildungen im Text und 10 Tafeln mit Mustern erläutern die Darstellung und ein ausführliches alphabetisches Sachregister erleichtert das Nachschlagen und die Benutzung des Werkes in der Praxis.

Der Schutz der Warenausstattung. Ratschläge zu Entgegnungen aus der Rechtsprechung von Patentanwalt Dr. **Hans Hederich-Kassel.** — Verlag „Gesetzliche Rechtsfragen" (Reinhold Huth) in Charlottenburg 4. Preis Mk. 1.20.

Die Ausstattung einer Ware — Verpackung, Ankündigung, Empfehlung etc. — ist eine äußere Zutat, ein Kennzeichen äußerer Art, wodurch sich die Ware dem Auge des Käufers als die Ware eines bestimmten Gewerbetreibenden darstellt. Als Geschmacksbestimmung kommt hauptsächlich das § 15 des „Gesetzes zum Schutze der Warenbezeichnungen" vom 12. Mai 1894 in Betracht. — Autor hat an an Hand einer größeren Anzahl gerichtlicher Entscheidungen erörtert, was als Ausstattung angesehen werden kann und was nicht. Auszüge der in diesen Urteilen gebrachten Beispiele ist zu machen, daß selbst in grundlegenden Fragen die Entscheidung des Reichsgerichts von denen der Vorinstanzen abweicht. — Das Buchlein ist in folgende Abschnitte gegliedert: Begriff der Ausstattung, Bildungen in den Schutz der Ausstattung, Unterscheidungs- der Ausstattungsschutzes, Wirkungen der Ausstattungsgerichtes, Verletzung der Ausstattungsgerichte, Regeln für die Prüfung bei gerichtlicher Verfolgung der Ausstattungsrechte, weiterhin das einem Resultat über der Ausstattungsschutz zu berücksichtigende Momente.

Der Lizenzvertrag. Rechtsfragen Ratschläge aus der Rechtsprechung, von Patentanwalt Dr. **Hans Hederich.** — Verlag „Gesetzliche Rechtsfragen" in Charlottenburg 4. — Preis 80 Pf.

An Hand von Beispielen werden die für einen Lizenzvertrag in Betracht kommenden Dinge eingehend erläutert, insbesondere die rechtliche Natur des Lizenzvertrages, die Rechte und Pflichten der vertragschließenden Parteien, die Wirkung von Vertragsbeschränkungen und Vertragserweiterungen, die nach Vertragsschluß eintretenden Möglichkeiten (wie Aufhören und Verletzen des Schutzrechts), die Eintragung der Lizenz in die Rolle, das Rücktrittsrecht, den Lizenzmißbrauch und die Abfassung des Vertrages. Aus den eingehend erläuterten Beispielen aus der Rechtspraxis sollen Lizenzgeber (also Inhaber eines deutschen etc.) und Lizenznehmer lernen und in die Lage gesetzt werden, Streitigkeiten vorzubeugen. -a

Ritters Geographisch Statistisches Lexikon. Neunte verbesserte Auflage. 2 Bände in Halbleder geb. zu je 23 Mk. Verlag des Bibliographischen Instituts in Leipzig und Wien.

Ritters geographisch-statistisches Nachschlagewerk enthält auf 2600 doppelseitigen Seiten etwa 400 000 Artikel und berücksichtigt alle Orte der Welt, die für den Weltverkehr nur irgendwie von Bedeutung sind, etwa ebenso Städte wie Dörfer, Marktflecken, Gutsbezirke usw. Von außereuropäischen Ländern wurden arbeo. Orte von 500 bis 1000 Einwohnern aufgenommen, bei den europäischen Ländern, mit Ausnahme derjenigen deutschen Sprachgebiets, bewegt sich die Grenze für die Aufnahme der Ortlichkeiten bereits zwischen einer Einwohnerzahl von 200 bis 400. Aus Österreich-Ungarn und der Schweiz sind schon alle Orte von 100 Einwohnern vertreten, während aus Deutschland sogar alle Wohnplätze von 100 Einwohnern aufgenommen werden sind, wobei die Volkszählung vom Jahre 1910 zugrunde gelegt ist. Neben geographischer und topographischer Beschreibung sind alle bemerkenswerten Plätzen noch ausführliche Angaben über die politische Zugehörigkeit, Bevölkerung, über die Kreis- und Bezirkseinteilung, über Post- und Telegraphenämter, Eisenbahnverbindungen sowie See- und Flußschiffahrt, über Gerichtsbehörden, Lehranstalten, über Kammungen, Museen und Theater usw. beigegeben. Außerdem enthält das Werk zahlreiche handelsstatistische und industrielle Hinweise sowie Angaben über Import, Export und vieles andere. Die genannten umfangreichen Unterlagen sind mit peinlichster Sorgfalt zusammengetragen und mit größter Knappheit aber auch gewissenhaftesten verarbeitet worden. Die Anordnung des Ganzen ist klar und übersichtlich. „Ritters Geographisch-Statistisches Lexikon" das sich nun bereits in der neunten Auflage bewährt, steht an Reichhaltigkeit unerreicht da und genießt den Ruf einer ebenso ganz wie ausgezeichnet aufschließ gebenden Nachschlagewerkes; es ist ein unentbehrliches Hilfsmittel für Geographen und Statistiker, Volkswirtschaftler und Politiker, ebenso unentbehrlich und durchaus notwendig ist es aber auch für jede Behörde, jedes Geschäftsmann, Reporter, Importeur, Spediteur, ja für alle mit dem Ausland arbeitenden Unternehmungen.

Patent-Bericht.

Kunstseide Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Patentanspruch Patent 439721. J. Dreyfus. Verfahren zur Herstellung elastischer Fäden und anderen Produkten aus Nitrozellulose. Als Lösungsmittel für die Nitrozellulose werden Methyl- und Äthylformiat verwendet. Diese Ester lassen sich leicht durch Einwirkung von Ameisensäure, die selbst mit viel Wasser verdünnt sein kann, auf Methyl- oder Äthylalkohol, wobei nur darauf zu achten ist, daß die Alkohole im Ueberschuß vorhanden sind und die Säure sich am Ende der Operation in Berührung mit mehr Alkohol befindet, als sie verestert dann. Die Trennung des Esters von den Alkoholen kann leicht durch Rektifikation geschehen, da die Siedepunktsdifferenz mehr als 30° beträgt. Die Wiedergewinnung der verwendeten Ester wird dadurch erleichtert, daß sie sofort bei der Berührung mit wässrigen Alkalien verseift werden. Läßt man Luft, die im Kubikmeter nur wenige Gramm dieser Ester enthält, durch eine wässrige Lösung von Kalk streichen, so wird sie vollkommen von den Dämpfen der Ester befreit, die Ameisensäure findet sich als Formiat in der Lösung und der in Freiheit gesetzte Alkohol kann durch Rektifikation wiedergewonnen werden. Man setzt der Formiatlösung die zur Freimachung der Säure gerade erforderliche Menge einer starken Säure zu, gibt Alkohol im Überschuß zu und destilliert. Man erhält dann zunächst den Ester und dann den Alkohol, die in die Fabrikation zurückkehren. Da sich alle diese Reaktionen mit fast theoretischer Ausbeute vollziehen, so ist der Verlust an Lösungsmitteln sehr gering. Das Verfahren wird noch billiger, wenn man die Ameisensäureester nicht für sich, sondern im Gemisch mit Methyl- oder Äthylalkohol benutzt. Das Lösungsvermögen der Ester wird nicht merklich herabgesetzt, wenn die Menge des Alkohols in der Mischung nicht mehr als 50% beträgt. S.

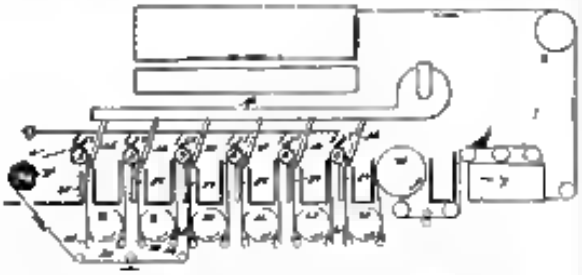
Patentanspruch Patent 440846. E.-M.-S. Guillaut. Verfahren zur Herstellung von elastischen Fäden, Filmen und Häuten aus gemischten und homogenisierten Lösungen von Nitrozellulosefällen aller Art und von Zellulose. Die Lö-

Digitized by Google

lichkeit natürlicher Seide in ammoniakalischem Kupferoxydoxydhydrat schon seit langem bekannt, aber eine Verwendung solcher Lösungen zur Herstellung künstlicher Seidenfäden hat praktisch bisher nicht stattgefunden. Ferner ist die Löslichkeit von Zellulose in ammoniakalischem Kupferoxydoxydhydrat bekannt. Solche Lösungen von Seide und Zellulose sind nun im Gegensatze zu den mit ammoniakalischem Kupferoxyd bereiteten ohne Temperaturherabsetzung haltbar und können sehr konzentriert hergestellt werden, mit einem Gehalt bis 50% an festen Stoffen. Stellt man einerseits eine Lösung in üblicher Weise z. B. mittels Natriumkarbonat Seidenpuppen oder Nickelsalze in ammoniakhaltiger Lösung entbasteter Seide in Kupferoxydoxydammoniak her und andererseits eine Lösung von Zellulose in demselben Lösungsmittel, und mischt diese beiden Lösungen, so erhält man entweder eine dem viskosen Lösung oder sofort oder nach einigen Stunden eine vollkommene Fällung der Seide. Man teilt die Menge Kupferoxydammoniak so berechnet, daß diese Fällung noch nicht und nun eine spinnbare Lösung bedeutet, die Seide und die Zellulose können zusammen oder getrennt gelöst werden. Das Serizin der Seide hindert die Auflösung und das Verspinnen nicht, die neuartige Lösung entbastete Seide wird getrennt und mit soviel Zellulose gemischt, daß das Gemisch 4—12 Gewichtsprozente an Seide enthält. Die Mischung wird mit Kupferoxydammoniak oder in Mischung mit anderen Kupferoxydsalzen gelöst, dann werden Kohlehydrate oder mehrwertige Alkohole im Verhältnis von 10—15% vom Lösungsmittel der Zellulose zugesetzt und schließlich wird Ammoniak zugegeben. Die erhaltene viskose oder flüssige Lösung ist leicht zum Verspinnen auf den üblichen Maschinen, sie hält sich mehrere Wochen auch ohne Temperaturerniedrigung unverändert. Will man ein Gewebe aus Seide und Baumwolle, Seide und Wolle oder tierischer Seide und künstlicher Seide verwenden, so benutzt man zur Bestimmung der aus den Fasern oder zur Trennung das bekannte Verhalten von Zink-, Nickel- oder Kupfersalzen. S.

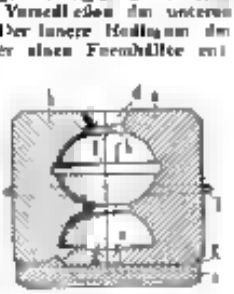
Elastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b)

D.R.P. Nr. 248258 vom 28. XII. 1910. James Maude in Stanghton V. St. A. Verwendung von Undurchlässigen aus Wundstellen mit einem Sockel aus Gummi oder einem elastischen Stoff. Mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 sind in wagerechter Reihe hintereinander angeordnete Streichwalzen bezeichnet, über welche die zu überziehende Ware in bekannter Weise geführt wird. Oberhalb jeder dieser Walzen 1 bis 6 befindet sich das übliche Streichmesser 7, durch welches die Stärke der aufzutragenden Ueberzugschicht bestimmt wird. Unterhalb der Streichwalzen zwischen je zweien derselben sind heizbare Trommeln 8, 9, 10, 11, 12, 13 aus



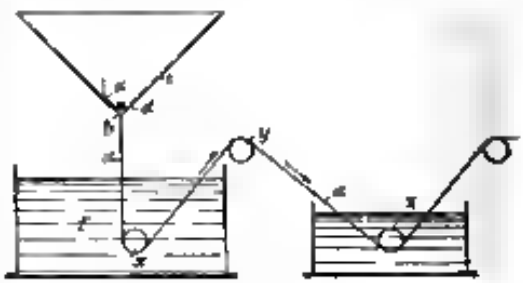
glatt poliertem Metall, wie Messing oder Kupfer, angeordnet. Zwischen den Trockentrommeln und den Streichwalzen sind die bekannten Heizröhre 2 angebracht, während oberhalb der Streichwalzen ein Gebläserohr 14 liegt, von welchem Abzweigrohre 15 herabgeführt sind, um Heißluft gegen die mit der Ueberzugschicht versehene Ware auszuströmen, sobald diese die Auftragvorrichtung verläßt. Unterhalb der Trockentrommeln 8 bis 13 ist auf beiden Seiten derselben je eine Leitrolle 37 und 38 beim 39 und 40 usw. angeordnet, deren Mantelflächen mit einem Schmiermittel, z. B. Paraffin, bedeckt sind. Dieses kann aufgetragen werden durch einen Trog 41 mit länglichem Bodenschlitz, in dem ein Streifen aus saugendem Material, wie z. B. Filz oder dergl., nach unten vorstehend angebracht ist, der mit seiner Unterseite die Rolle berührt. Bei der Umlaufbewegung der Rolle wird sie auf ihrem Umfang mit Oel bestrichen, wodurch ein Anhaften der Ueberzugmasse an der Rolle verhindert und diese bereit gehalten wird. Die fertig bestrichene Stoffbahn wird zuerst unten um die Rolle 37 herum, dann um die Trommel 8 und von dieser wieder um die Rolle 38 herumgeführt. Hierbei tritt die nicht überzogene Rückseite des Gewebes mit der Heiztrommel 8 in Berührung und die bestrichene Seite mit den gerillten Rollen 37 und 38. Eine solche Anordnung und Führung kann bei den übrigen Trommeln 9 bis 13 wiederholt werden. H.

D.R.P. Nr. 248538 vom 23. I. 1911. Paul Zlamow in Berlin. Verfahren zum Gießen von Hohlkörpern. Nach der Erfindung wird der nach Erstarren eines Teiles des oben in eine Form eingegossenen flüssigen Masse flüssig gebliebene andere Teil der Masse, statt aus der oberen Eingußöffnung unten aus der aufrechtstehenden Form abgelassen, ohne daß diese die Form zu kippen. Dabei kann die Luft sofort oben eintreten und die erstarrte Masse von oben nach unten allmählich und auf allen Seiten gleichmäßig abziehen. Die Form besteht aus den beiden Hälften a und b mit oberer Eingußöffnung d und unterer Ausgußöffnung e. Ein unterer, die mit einschließenden Deckel c dient zum Verschließen der unteren Ausgußöffnung e während des Gießens. Der innere Hohlraum der Form ist mit f bezeichnet. Ansätze g der einen Formhälfte ent-



sprechen den Ansätzen h und i des anderen Verschlußdeckels, gleichzeitig zur Isolierung auf der Unterseite der beiden Formhälften. Die Innenhohlräume sind so, daß diese zusammengesetzten Deckelteile, statt, wie in der Zeichnung angenommen, von der Form geschieht auch in irgendeiner zweckentsprechenden Weise mit dieser verbunden sein, kann dann z. B. nach Art eines Schiebers oder auch einer Kette mit Führungen der beiden Formhälften gleiten oder durch ein Gelenk mit der Form verbunden sein. Als Verschluß dient auch ein Tisch oder sonstiger Unterlage, auf dem die Form steht. Statt unmittelbar der Eingußöffnung gegenüber kann die Ausgußöffnung (oder auch mehrere) unten seitlich angeordnet sein. Das Verfahren soll insbesondere für Massen angewendet werden, wie sie bei der Herstellung von Puppenköpfen und dergl. gebräuchlich sind. Es läßt sich aber auch auf gießbare Massen anderer Art anwenden. Im gegenüber der bisher üblichen Benutzung von Sturzformen bietet das Verfahren eine Anzahl von Vorteilen. H.

D.R.P. Nr. 249256 vom 26. III. 1911. Franz Palasa Nr. 438775). Jacques Edwin Brandenberger in Thann bei Vangen, Vogesen, Frankreich. Verfahren zum ununterbrochenen Ueberziehen von einer Schlußfaden aus einer Zellulosemischung in das Koagulationsbad und die dann anzuwendenden Bäder. Als Gewebestück a von der Breite des Schlitzes b des Trichters c wird bei seinem Trichter durch den Schlitz b in den Trichter c eingeführt und nimmt die ganze Breite des Schlitzes d ein. An diesem Gewebestück a ist etwa in dessen Mitte



ein verhältnismäßig schmaler Gewebestreifen e befestigt, der über die in den Bädern angeordneten Walzen f, g usw. geführt ist. Vor dem Füllen der Trichter c wird in diesen direkt über dem Schlitz d eine Schnur d oder dergl. angelegt, welche den Schlitz während des Eingießens der Lösung abdichtet. Nachdem die Zellulosemischung in den Trichter eingebracht ist, entfernt man die Schnur d und setzt gleichzeitig die in den Bädern gelagerten Walzen in Bewegung. Dadurch wird der Streifen e des Gewebestücks a und mit diesem die darin haftende Zellulosemasse abwärts gezogen und über die in den Bädern befindlichen Walzen geführt. Wenn das Gewebestück a die letzte Walze erreicht, so wird es von dem Film getrennt und dieser auf eine Samtwalze aufgewickelt. H.

D.R.P. Nr. 249512 vom 30. XI. 1910. J. Traube in Charlottenburg, Karl Aldin Gläsner und Karl August Nestler in Wien I. St. A. Verfahren zur Herstellung von lose gefüllten Kapselfüllungen aus Mischungen von Glycerin und gelatinierbaren Stoffen. Die sorgfältig geschmolzene Masse aus etwa 1 kg Leimbestand, etwa 600 g aus dem Glycerin und etwa 400 g pulverigen Zusätze wie Talkum, Fa. betrifft usw. wird in eine halbkugelförmige Form gegossen, welche außen durch fließendes Wasser gekühlt wird. Die zähflüssige Leimmasse wird nun zu Halbkugeln gepreßt durch den Druck einer inneren halbkugelförmigen Form, welche konzentrisch in die die Leimmasse enthaltende Halbkugel eingeführt wird, daß der Abstand der Dicke der Hülle entspricht. Diese zur Trennung dienende leere Halbkugel besitzt unten eine dichte Verteilung, so daß die Hülsenmasse hier eine Verdickung in Form eines Pfropfens erhält, welche für die nachherige Füllung mit Luft usw. unter allen Umständen erforderlich ist. Zwei derart dargestellte halbkugelförmige Stücke werden nun nach der Härtung miteinander verschlossen, nachdem ein Wattepfropfen mit höchstens zwei Tropfen kräftigen Formalins hinein in der verbleibenden Stelle mittels Leim oder dergl. befestigt wurde. Außen werden die Hülle durch Kalegen in eine wässerige Lösung von höchstens 3 bis 5% dormalin gehärtet unter Zusatz von etwa 10% Glycerin, als in den Hülsen prozentisch enthalten ist. H.

Digitized by Google

D. R.-P. Nr. 246772 vom 7. August 1910. Felix Pillemann in Hannover. Verfahren zur Herstellung von hellhaltigen elastischen Schaummassen aus Kautschuk, Guttapercha und Balata. Durch die Erfindung wird eine Masse aus Kautschuk, Guttapercha oder Balata unter einem etwa hohen Ueberdruck eines Gases bestrahlt. Nach der Abkühlung des Preßgutes und Erhalten des Kautschuks erhält man einen hochelastischen Schaumkörper (10 Gewichtsteile Rohkautschuk werden mit einem Walzenerk mit 2½ Gewichtsteilen Benzin oder Benzol sowie mit 0,1 Gewichtsteil pulverisiertem Schwefel zu einem homogenen Teig geknetet. An Stelle des Schwefels darf auch Vulkanosper (sogenannter Kolloidschwefel), verwendet werden, der im Handel mit einer geeigneten Hülle versehen Schwefel ist in Wasser löslich. Der so erhaltene Teig wird nun dann gelöst, daß die herzustellenden Artikel schon vor der Umwandlung in Schaum eine Form erhalten, die jener Form geometrisch ähnlich ist, die der herstellende Artikel nach der Umwandlung in Schaum haben soll. Wird unter einem Druck von etwa 100 Atmosphären vulkanisiert, so hat der fertige Schaum die expandierten und trockenen Zustands ungefähr 5 Volumenteile Luft auf 1 Volumenteil Kautschuk. Es ist ohne weiteres möglich, 13 Volumenteile Kautschukteig für ein 500 bis zum 100 Volumenteilen Schaum zu erhalten. Hiermit ergeben sich für unseren Zweck erhältnisse. Natürlich sind noch weit höhere Drucke technisch möglich. Wird das Lösungsmittel weggelassen, so wird nur einige Volumenverhältnisse zu erreichen, etwa 300 Atmosphären Gasdruck bei der Vulkanisationstemperatur genügen, um dies durch. Die Herstellung erfolgt derart, daß man den Kautschuk entweder in Form von einem Pulver oder in gleichen stangenförmigen Stücken aus der Schlauchmaschine durch ein Mundstück, mit dem gewünschten Querschnittsform ausgepreßt. Ganz bedeutend kann die Gasaufnahme dadurch erhöht werden, daß man in die Masse poröse Stoffe in pulveriger Form, wie z. B. Kieselguhr, verbleiterten Ruß und dergl. hineinknetet. In diesem Falle nimmt neben der Masse auch noch jedes Korn in seine Poren komprimiertes Gas auf, das beim Expandieren aus dem Korn hervordringt und eine Zelle bildet, in deren Innerem das Korn verbleibt. Nach der Formgebung werden die Artikel in einem Autoklaven unter hohem Druck (100 bis 100 Atmosphären) bei einer Temperatur von 135 bis 145° vulkanisiert. Stickstoff und Luft sind als Füllgase für den Schaum zulässig, während Wasserstoff und Kohlenoxyd wegen ihrer Diffusionseigenschaften, Sauerstoff wegen seiner Hydrationswirkung auf den Kautschuk für die technische Verwendung unzulässig sind. Es ist natürlich unmöglich, in einen mit Gas unter so hohem Druck gefüllten Autoklaven Dampf einzuleiten, man muß daher den Autoklaven von außen her mit Dampf heizen. Das Verfahren wird analog der beschriebenen auch für Guttapercha und Balata ausgeübt. Diese werden mit 5 bis 5 Prozent präzipitiertem Schwefel oder einem Aluminat oder Goldschwefel vermischt. Auch weichmachende Guttapercha und Balata können in der beschriebenen Weise in Schaum verwandelt werden. H.

D. R.-P. Nr. 250315 vom 11. XI. 1910. Thi Cuoha Rubber Washing Company Limited und M. Mitchell Hanson in London. Walzenmühle zum kneadförmigen Durchgeben für Maschinen zum Waschen von Kautschuk und Ähnlichen Stoffen. Die Walzen a in Fig. 1 und 2 sind mit den bekannten im Zickzack verlaufenden Rippen a' versehen, während in den Zwischenräumen Zapfen c und f abwechselnd angeordnet sind, die kreisförmigen Grundriß und gleiche Höhe über der Oberfläche besitzen. Die Zapfen c sind halbkugelförmig ausgebildet und wechseln mit den Zapfen f von der Form eines abgestumpften Kegels sowohl

Fig 1

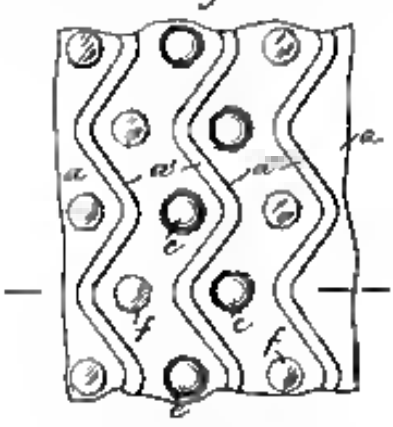
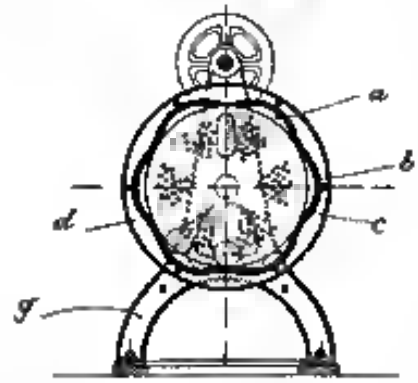


Fig 2

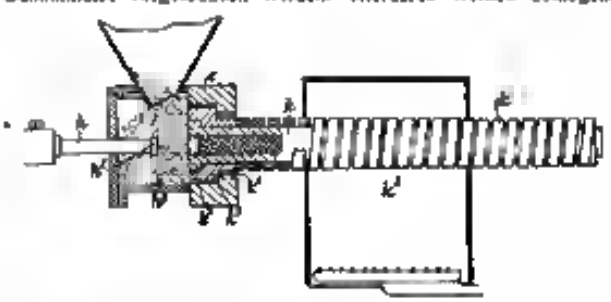
in axialer Richtung als senkrecht dazu ad. Die Zapfen f können auch in Gestalt von abgestumpften Pyramiden ohne scharfe mit den Zapfen c ungefähr gleich lange als diese sein, gegenüber bis zum Fuß der Rippen a' reichen. Die Walzen a stehen so zu Regelf miteinander, daß die halbkugelförmigen Zapfen c auf der einen Walze entweder mit den halbkugelförmigen oder den konischen Zapfen der anderen Walze zusammen arbeiten, oder die herausragenden Rippen a' auf sie übertreffen. Das Regeln kann aber auch so erfolgen, daß die Rippen der einen Walze zwischen den Rippen der anderen Walze liegen und mit den hart befindlichen Zapfen zusammen arbeiten. H.

D. R.-P. Nr. 250216 vom 3. V. 1910. Leopold Valens in Marcelinen-sur-Pont, Belgien. Mischtrommel zum Trennen von Kautschuk von den Rinden von Kautschukbäumen. Die Trommel a ist aus einzelnen ungleichen Segmenten zusammengesetzt und aus gewellten Blechen b hergestellt. Letztere sind mit Löchern von ungefähr 1 mm Durchmesser und 3 bis 4 mm Abstand versehen. Bei einem oder mehreren dieser Segmente können die Löcher weggelassen werden, um die Arbeitsfläche der Walzen zu vergrößern. Auf den Blechen b sind außen ähnliche



Blechstücke c angebracht mit vielen kleinen Löchern, die ungefähr 1 mm Durchmesser haben und sehr nahe beieinanderliegen. Die Böden h der Trommel werden in gleicher Weise durch gelochte Deckel gebildet. Jedes der Bodenstücke hat einen Drehzapfen, welche in den Ständern g der Mischbahn gelagert sind. Der eine Zapfen kann axial durchbohrt sein und zur Zuführung von Wasser dienen. Die Trommel ist so lange frei beweglich schwer Walzen, welche beide dieselbe Länge wie die Trommel haben. Wenn die Rindenstücke in die Trommel eingebracht sind und diese gedreht wird, werden die Walzen in der Richtung der Drehbewegung mitgetragen, aber infolge der seitlich erfolgenden Gestaltung der Innenwand der Trommel in ihnen sie sich um ihre eigene Achse drehen und die Rindenstücke zerdrücken und zerdrücken sie so daß sie pulverartigen Gemenge entsteht, aus welchem der Kautschuk tief Flüssigkeit absondert. Die Holzteile werden durch in die Trommel geleitetes Wasser fortgeschwemmt und entweichen durch die Oeffnungen in den Wänden und den Bodenstücken, während der Kautschuk in der Trommel bleibt. H.

D. R.-P. Nr. 250243 vom 2. VIII. 1911. Théorème Gaza in Brandis Board, Warren Drive, Near Brigdens, Charles Hogl. Verfahren zur Herstellung von hellfarbig langen Gegenständen aus gepulvertem Gummiabfall. Die Erfindung besteht darin, daß bei jedem Kolbenhub nur Teilmengen der Gummimasse vorgeschoben werden. Hierdurch werden homogene



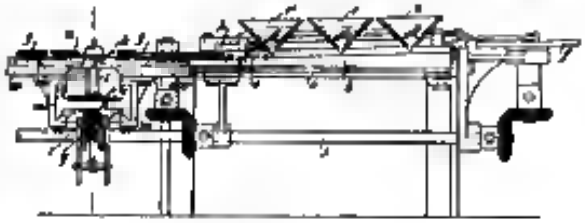
Gummigegenstände in dickbeigen Längen erhalten. Der Kopf b' des Kolbens d paßt in die Höhlung der für die Herstellung mehrerer Radreifen in großen Längen bestimmten Form k und ist an seinen Kanten angeschnitten, um das Entweichen der in dem gepulverten Gummiabfall enthaltenen Luft während der Zusammenpressung zu ermöglichen. Der gepulverte Gummiabfall fällt durch einen Trichter in die Kammer b' in welche der Kolben b hin und her bewegt, so daß er bei seinem Treibhub einen Teil des Pulvers vorwärts führt und eine geringe Menge in die Form k stößt, wo das Pulver stark zusammengedrückt und von Luft befreit wird. Hierbei wird der gesamte in

Digitized by Google

der Form bereits enthaltene Gummi um ein kleines Stück vorwärts gehoben. Die zweiteilige Form d ist durch eine Metallwicklung d¹ umgeben und mit einem Flansch k¹ versehen, welcher in dem Pressenkopf e der h Ringe e¹ und k¹ gehalten wird. Die Kammer d¹ enthält eine Heizvorrichtung H

D. R.-P. Nr 250379 vom 28. XII. 1910 Gesellschaft Continental & Guten Pneuds Compagnie in Hannover: Verfahren zum Vulkanisieren heilmetallener Stellen von Gummigegenständen. Zur Heilung der Vulkanisierform werden kleine Einheitskörper (Gummiflecken oder dergl.) nur an derjenigen Stellen in das Vulkanisierform angeordnet, welche sich über den zu vulkanisierenden Flächen des Gummikörpers befinden. Es wird hierdurch möglich, unabhängig von der Form und Größe der Vulkanisierform nur die zu vulkanisierende Stelle zu erhitzen, was bisher nur möglich war, wenn genau der betreffenden Stelle angepaßte Vulkanisierformen benutzt wurden. Die zweiteilige, aus einem Kasten e und einem Deckel h bestehende Vulkanisierform wird in bekannter Weise mittels in Spanngriffen e geführten Spannschrauben d an einer ebenen Unterlagsplatte a mit einem Loch oder dgl. dem Materialeinsatz gekennzeichnet. Die Spannschraube c, die über Ansätze l der Form greifen, sind mit einer Flanschschraube andrehbar in der Unterlagsplatte a befestigt. Im Innern des Kastens e ist ein Rost angeordnet, auf den das für die Erhitzung einer stellenweisen Erhitzung nötige Stück Kohle oder dergl. der zu vulkanisierenden Stelle des Gummikörpers entsprechenden Stelle aufgelegt wird. Die heiße Luft entweicht durch das Rohr k, während frische, die Verbrennung befördernde Luft durch seitliche Löcher des Kastens eintritt. Der zu behandelnde Gummikörper, das in bekannter Weise zwischen Unterlage a und Vulkanisierform unter Luftabschluß eingepreßt wird, wird durch die Kohle l, also nur an der zu vulkanisierenden Stelle entsprechend erhitzt. Die Erhitzung läßt sich in gleicher Weise natürlich auch bei Vulkanisierform für andere gestaltete Gummikörper anwenden, in welchem Falle außer der Form und Unterlagsplatte auch der die Kohle tragende Rost eine der Gestalt der zu behandelnden Gummikörpern angepaßte Form erhält H

D. R.-P. Nr 250780 vom 12. V. 1911 Heinrich & Behnke in Berlin: Verfahren zum Einsetzen der vorherbestimmten Agglomerationsmaterialien in die Form in den Anbringen der Auflage von Zellulose oder Kunstseide in Spinnen. Die Vorrichtung ist in zwei Tischen a a¹ angebracht, von denen auf der Zeichnung einer nur teilweise angedeutet ist. Jeder Tisch ist mit einem geneigten Rost d versehen, dessen lichte Weite dem Durchmesser der Oeffnungen des Werkstückes entspricht. Oberhalb jeden Rostes d sind auf einem längsverschiebbaren

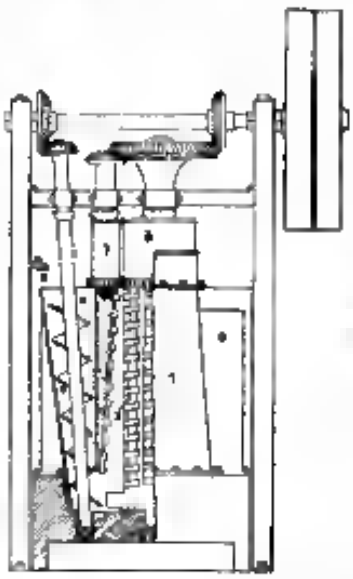


Schlitten mehrere trichterartige Behälter e angeordnet. Die Behälter e sind unten mit Rosten d ausgestattet, deren lichte Weite so bemessen ist, daß die in die Behälter hineingeworfenen Werkstücke in der Richtung ihrer Längsachse frei hindurchpendeln vermögen. Die Behälter e können mittels einer Stange durch eine Kurbelscheibe l hin und her bewegt werden. Einer der Behälter e¹ trägt eine auf dem Rost d aufliegende Bürste c, die bei Bewegung der Tische gegen die Kurbelscheibe f auszuweichen vermag. An jedem Rost h befindet sich ein Teller g an, der an seinem Umfang mit radialen, vorspringenden Rippen h versehen ist. Der Abstand der Rippen h voneinander ist nur wenig größer als die Breite des Hakenteiles des Werkstückes. An den aneinanderstoßenden Enden der Tische a, a¹ sind über entsprechenden Ausschnitten Lamellen d angebracht, die nach der Längsachse der Tische hin spitz auslaufen und deren Spitze in lotrechter Ebene federnde Enden am Umfang der Teller g anlegen. Am entgegengesetzten Ende e enthalten die Lamellen h einen Ansatzteil, unter welchem senkrechte oder geneigte Röhrchen l angeordnet sind, die zu einer unterhalb der Tische a, a¹ in Führungen m quer zur Längsrichtung der Tische verschiebbaren Schlitten n führen und in geringem Abstand über demselben endigen. Der Schlitten n dient zur Aufnahme der zu filmenden Masse o. Seine Bewegung erfolgt mittels Zahnstange g und Zahnrad q durch ein doppeltes Schaltwerk r r¹. Je nachdem das Hebelrohr r oder r¹ sich in Arbeitsstellung befindet, wird der Schlitten n in einer oder anderen Richtung geschaltet, und zwar derart, daß er nach jeder Schaltbewegung ein Paar der zur Aufnahme der Werkstücke bestimmten Bohrungen der Matrize unter den Röhren l befindet. Die Schaltwerke erhalten ihren Antrieb durch Exzenter oder runde Scheiben von einer Welle s aus, welcher in Gleis Kegelräder oder dergl. durch die Drehung der Teller g und der Kurbelscheibe l abgeleitet wird. H

Gummiwaldwerke Patent Nr 435[illegible] Martin Weiss in Berlin: Verfahren zum Hochpolieren von Schwefelhartgummi. Schwefelfischbeinstäbe werden zunächst durch Druck auf die schmalen Seitenflächen (hochkantig) gerade gerichtet, dann wird die faserige Spitze abgeschnitten und anfangs das Spalten der kalten, trockenen Stäbe zunächst von diesem Ende aus, nicht wie beim Grünhandarbeiten vom dicken (hinteren) Ende. H

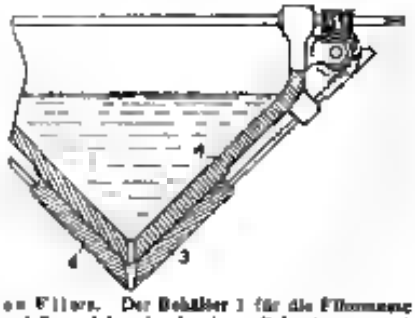
Schweizerische Patent Nr 54146 der Firma Rey & Wendel in Charlottenburg: Verfahren und Form zum Herstellen von hochglänzenden willkürlich gestalteten, nicht entflammbaren Gegenständen aus Zellulosederivaten. Eine esterifizierte Zellulose enthaltende Lösung wird in Formen gegossen und in diesen zum Erstarren gebracht. Die so hergestellten Gegenstände sind durchsichtig wie Glas, unentflammbar, temperatur- und witterungsbeständig, leuchten dicht und hochglänzend und besitzen genau die der Form entsprechende Gestalt. Wird die Lösung z. B. auf eine Platte aus Glas, Metall oder sonstigem Material aufgetragen, in welchem z. B. Muster eingraviert oder Photographien eingeätzt sind, so wird die Lösung die Vertiefungen ausfüllen und dieselben nach dem Erstarren mit absoluter Genauigkeit als Relief aufweisen. Das Erstarren kann durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Butternen z. B. mit Wasser erreicht werden. Der Lösung können andere Zellulosederivate, ebenso z. B. Stärke, Wachs, Harze, Gelatine usw. beigemischt werden. H

Französisches Patent Nr 438137 Leonidas Nazzaguny und Thomas Bonnerie Kohler Washing Machine Company Limited in England: Maschine zum Waschen und Mischen von Kautschuk. In einer Trommel 1, die von einem Heiz- oder Kühlmantel 2 umgeben ist, dreht sich eine Walze 3. Diese ist ebenso wie die Innenwand der Trommel mit hervorspringenden Schneidkanten versehen. Ein seitlicher Kanal 4, welcher unten in die Trommel 1 mündet, enthält eine Schnecke 5, durch die das Material in die Trommel gefördert wird. Diese trägt die Walze 3 und Walze 6, welche mit einer kleinen Walze 7 zusammenarbeitet, beide sind eventuell mit Schneidkanten ausgerüstet und mit einer Gravierung versehen. Das mittels der Schnecke 5 zugeführte Material wird zwischen Trommelwand und Walze 3 durchgekneitet, zum Hahn 8, sowie von oben in die Trommel 1 fließt hierbei Wasser zu. Sodann gelangt der Kautschuk zwischen die Walzen 6 und 7 wird



ausgewalzt, abgeschleudert und mit einer Fabrikmarke oder dergl. versehen und verläßt endlich die Maschine. H

Französisches Patent Nr 438774. Jacques Edwin Benedenberger in Frankreich: Gleichmäßigkeit der Herstellung von Filtern. Der Behälter 1 für die Filtermasse trägt zwei Schieber 2 und 3, welche durch einen Zahnstangenantrieb bewegt werden können und die Filtermasse genau regeln. H



Amerikanisches Patent Nr. 1024729. Thomas Gunn in New Brighton (England). Verfahren zum Pressen von mehrschichtigen Kautschuk. Bei dem Pressen von gepreßten Kautschukartikeln wurden die Artikel nunmehr kalt gepreßt und dann erhitzt. Gemäß der Erfindung erfolgt das Pressen ebenfalls mittels erhitzter Platten zwischen diesen und dem Kautschuk wird jedoch ein Stück Papier oder ähnlich zwischen Platte und Kautschuk angeordnet so daß die Wärme der Platten sofort auf den Kautschuk übertragen. Dieses etwas weniger kalt gepreßt wird.

H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Kunstseide. (Bericht aus Barmen.) Kaum je hat sich ein neues Fabrikationsmaterial in verhältnismäßig so kurzer Zeit und so stetig seine Konkurrenzberechtigung erobert, wie es bei der Kunstseide der Fall ist. In vielen Branchen die früher das Material nur dem Namen nach kannten, ist es mit der Zeit tatsächlich „Trumpf" geworden, und wird einmal nur Artikel rangiert oder von der Mode unaufhaltsam schnell ins eine andere Hände da, die also neue Verwendungsgebiete ohne Umwälzungen fand. Dies hat sich gerade in den letzten Jahren besonders deutlich gezeigt. Wer daneben früher denn daß die Weberei je in die Lage kommen würde Kunstseide in großem Maße aufnehmen zu müssen! Und wie ist es heute? Die Stoffweberei in ihren mannigfachen Verzweigungen wie Futterstoffe, Kleiderstoffe, Konfektionsstoffe, Aufputzstoffe usw., haben sich die Kunstseide in durchgreifender Weise bemächtigt. Mag nun auch einmal je zwei an großen Artikel wie z. B. die dominierenden Bestand im Wuppertale sind, sehr dominieren, wie es natürlich seit einiger Zeit der Fall ist, so braucht das nicht mehr als früher eine deprimierende Wirkung auf den Markt auszuüben, denn es ist aus andern Industriezweigen, geeignete Neuerfrage als Ersatz zu kaufen. So ist es gegenwärtig. Der Konsum im Wuppertal, das in früheren Jahren ausschlaggebend war, ist bedeutend zurückgegangen, natürlich nur vorübergehend, die auch den mageren Jahren auch wieder ganz kommen werden, und doch ist die Lage der Kunstseidenmarkt sehr gesund und fest. Andere Branchen, z. B. die Stickereibranche, die Weberei und noch andere Zweige der Industrie gebrauchen enorme Posten, wenn auch in Laufe der letzten Wochen eine durch die Zeit bedingte Stille nicht zu verkennen ist. Diese Stille ist aber den Kunstseidenfabriken nicht unerwartet gekommen, weil sie sich erholen konnten von den übermäßigen Nachfrage der vorangegangenen Monate. Und trotz der stillen Saison ist ein Ueberfluß an Ware nicht vorhanden, im Gegenteil gewisse Qualitäten und besonders gewisse Titres werden zu mäßigen Preisen zweiter Hand gesucht. Sämtliche Kunstseidenfabriken sind mit reichlichen Aufträgen bis weit ins nächste Jahr hinein versehen, teilweise die Ende 1913 und zu Preisen, die erheblich über denjenigen stehen, die heute von Händlern angeboten werden. Wer von den Konsumenten heute für sehr Termine kaufen will oder muß, da in das nur bei denjenigen Händlern tun, die angekauft haben, doch sind auch dort erhebliche Quantitäten nicht mehr vorhanden, und wo sie noch da sind, legt man zur jetzigen Zeit keinen großen Wert auf den Verkauf, weil die Preise ganz unerhört höher werden. Ja weiter man in den Herbst hinausgeht. Alles deutet darauf hin, daß die Preise steigen werden, und alle Vorbedingungen dazu vorhanden sind. Die Fabriken sind außerordentlich gut beschäftigt, wie sie teilweise offiziell bekannt geben, die Aussichten auf das Zukunftsgeschäft sind sehr gut, da in der gegenwärtigen stillen Zeit sehen allgemein eine verfehlte Besserung sich anzeigt, namentlich aus denjenigen Branchen die gegenwärtig für den Großkonsum in Betracht kommen. Selbst das Wuppertal, dessen kunstseidene Artikel eine Zeitlang von der Mode vernachlässigt worden sind, zeigt anscheinend begründete Hoffnung auf Besserung in der Nachfrage und Absatzes. Und als letztes kommt noch die Verteuerung in der Fabrikation der Kunstseide hinzu, die hauptsächlich durch enorme Steigerung der Spirituspreise hervorgerufen ist. Wenn dies auch mit seinen ganzen Schwere die deutschen Fabriken trifft, da der Spiritus bei uns durch hohe Zölle und Abgaben noch besonders teuer ist, so macht sich die Verteuerung auch bei den ausländischen Fabriken bemerkbar, so daß dieselben ebenfalls die Preise erhöhen müssen, wenn es noch nicht geschehen sein sollte. Hat doch die Plauener Kunstseidefabrik die eine sehr schöne und geschätzte Qualität Kunstseide herstellt, wenn auch vorläufig nur in quantitativ geringer Produktion, ihren Betrieb einstellen müssen, weil sie infolge zu hoher Spirituspreise nicht auf ihre Kosten kam. Und dabei lieferte diese Fabrik für mittlere Titres also solche von 100 Denier aufwärts, 15,7 Mk. ein Preis der zwei bis drei Mark höher ist als derjenige anderer Fabriken. Bei den feinen Titres war der Preisunterschied noch viel größer und betrug bis zu 60 pCt. höher als bei andern Qualitäten. Wenn nun eine solche vorzüglich eingerichtete und geleitete Fabrik bei so verhältnismäßig hohen Preis nicht existieren kann, so muß man doch sagen, daß die gegenwärtigen Preislage zu niedrig ist, eine Ansicht, die sich mit derjenigen aller Kreise im Verhältnisse deckt. Höhere Kunstseidepreise dürften also mit Sicherheit zu erwarten sein.

(Der „Confektionär".)

Kunstseide zum Färben und Akkomodieren. Bei dem Berliner Hauptzollamt ist für ausländische ungefärbte, einmal bezw. zweimal gezwirnte Kunstseide wie sie von Veredelungsverkehr behufs Färbens und Akkomodierens beantragt wurde. Die Akkomodierungsarbeit soll in ihr im Haspeln und Etikettieren der Strähne bestehen. Die veredelte Ware sollte zum Teil an das Zollausland zurückgelangen zum Teil im Zollinlande verbleiben. Ein Lohnveredelungsverkehr mit den obengenannten Seiden zum Zwecke des Färbens ist durch Bundesratsbeschluß bereits zugelassen. — Auf eine diesbezügliche Anfrage des Hauptzollamts hat sich die Berliner Handelskammer in dem Antrage mit folgt gedeutet, wegen die Zulassung des beantragten aktiven Veredelungsverkehrs mit Kunstseide sind im allgemeinen keine Bedenken geltend zu machen, sowohl ein Veredelungsverkehr mit diesen Ware zum Zwecke des Färbens im Inlande bereits durch Bundesratsbeschluß genehmigt worden ist. Wir wollen jedoch nicht verfehlen darauf aufmerksam zu machen, daß die von den Antragstellern geplanten Haspeln, gefärbten und etikettierten Ware bestehen. Die Seide welche gegenwärtig im Veredelungsverkehr zum Färben in das Zollinland eingeführt, ist bereits gehaspelt und in Strähnen vereinigt so daß sich durch eine Anzahl von Strähnen ein ununterbrochener Faden durchziehen läßt, der eine leichte Kontrolle bei der Wiederausfuhr ermöglicht, ohne daß die angenommene Kontrolleinrichtung irgendwie beim Färbeprozeß hinderlich ist. Eine gleiche oder ähnliche Markierung der etwaigen ungehaspelten rohen Seide ist nicht möglich. Abgesehen von diesen zolltechnischen Schwierigkeiten sind Bedenken dagegen zu erheben daß ein Teil der zum Haspeln und Etikettieren eingeführten Rohseide im Zollinlande verbleiben soll. Wir nehmen dem Begriff des Veredelungsverkehrs gemäß, ein selbstverständlich an, daß das auf Wiederausfuhr gelangende Quantum Seide den entsprechenden Zoll trägt. Allein von sachverständiger Seite wurden wir darauf aufmerksam gemacht, daß gefärbte, gehaspelte und etikettierte Kunstseide zur Ausfuhr gelangt, die gar nicht von der eingeführten Rohseide herrührt, und die eingeführte Seide im Inlande verbleibt, da, wie oben erwähnt, die Identitätskontrolle sehr schwierig sei. Damit könnte eventuell einer Verletzung deutscher Patentrechte Vorschub geleistet werden, indem von Veredelung Kunstseide nach Deutschland gesandt wird, deren Einfuhr auf Grund bestehender deutscher Patente (englische Viskose-Seide) nicht möglich ist. Unter Berücksichtigung des dargelegten Verhältnisse lassen wir daher unser Gutachten dahin zusammen, daß dem beantragten Veredelungsverkehr mit Kunstseide zum Zwecke des Etikettierens und Haspelns nur für den Fall stattgegeben werden kann, daß die gesamte, für den Veredelungsverkehr eingeführte Menge dieser Seide zur Ausfuhr gelangt und daß eine sichere Gewähr für die Identität der eingeführten und ausgeführten Seiden vorhanden ist.

Bedermann.

Mit der Neutarifierung von Lederabschnitzeln und Spaltabfällen wird sich die Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen demnächst zu beschäftigen haben um eine dem geringen Wert dieser Güter gerechter werdende Frachtberechnung einzuführen. Nach dem jetzigen Tarif sind Blanchier- Fett-, Schlichtspäne und Stoßbrühe unbeschränkt, Lederabfälle und Spaltabfälle dagegen nur dann nach dem Spezialtarif III abzufertigen, wenn sie zur Verwendung für Lederwaren nicht geeignet sind. Für die Verwendung für Lederwaren nach geeigneten Lederabschnitten und Spaltabfälle ist die allgemeine Wagenladungsklasse zu berechnen. Um das Verkehrsbedürfnissen und den wirtschaftlichen Verhältnissen Rechnung zu tragen, ist für Lederabschnitte nicht nach für Spaltabfälle in den Tarif ein Zusatz aufgenommen, wonach die gleiche Sendung nach Spezialtarif III auffiert, wenn sich unter der Sendung ein geringer Gewichtsteil zur Verwendung für Lederwaren noch geeigneter Abfälle befindet. Durch die in die Aufnahme dieses Zusatzes Zugunsten Gewährung einer freien Spielraumes glaubte man das bei Schaffung der Tarifstelle schon bestehenden Unsicherheiten bezüglich der Tarifierung begegnen zu können. Diese Erwartung hat sich aber nicht erfüllt, es hat nicht blos die Auslegung des Begriffs „für Lederwaren nicht geeignet" zu Zweifeln geführt, sondern hat sich auch die Befürchtung bewahrheitet daß durch die Aufnahme des erwähnten Zusatzes Meinungsverschiedenheiten darüber hervorgerufen werden, was als „geringer Gewichtsteil" anzusehen ist. Nun kommt die Generaldirektion der sächsischen Staatseisenbahnen mit dem Vorschlage, alle Lederabschnitte und Spaltabfälle nach dem Spezialtarif D zu befördern, um so eine einheitliche Tariflage zu schaffen. Sie begründet dieselben wie folgt: Der Begriff Lederabschnitte im Sinne des Tarifs umfaßt alsdann die beim Versandfertigmachen aus Schuhbetriebsgründen abgeschnittenen Randteile des fertigen Leders, sodann die bei der Herstellung von Lederwaren sich ergebenden Abschnitte. Der heutigen Tarifierung liegt die Erwägung zugrunde daß von den Lederabschnitten die hauptsächlich in Betracht kommenden Schuh- und Tarifbrennereibetriebe die größeren Stücke als einen durchschnittlich hohen Wert von 30 Mk. für 100 kg haben, angeschnitt und zur Herstellung von kleineren Lederwaren wie Absatzflecken, Gelenkstücken und Schuhkappen verwendet werden, während die kleineren Stücke für die ein Durchschnittswert von 5 Mk. für 100 kg angenommen wurde nur noch zur Kunstdüngerfabrikation — oder lederhaltigen Abfällen nach Gewinnung des in ihnen enthaltenen Fetts — verwendet werden können. Neuerdings hat aber der Verwendungs-

Digitized by Google

kreis der diesem Abfallstoffe eine bedeutende Erweiterung erfahren; es werden auch aus ihnen in größerem Umfange Lederwaren wie z. B. Dichtungsringe, Kotenschoner, Lederwäsche, Lederteppiche und Fußmatten verfertigt. Die letzteren werden gegenwärtig in Schuhmachereien und Spezialfabriken in der Weise hergestellt, daß aus Lederabschnitten ein selbst der kleinsten Abmessungen Streifen von etwa 4 cm Länge und 1—1½ cm Breite ausgeschnitten, an beiden Enden durchlocht und mit Eisendraht gefüllt werden. — Die infolge der neuzeitlichen Entwicklung der Technik beinahe alle Lederabschnitte zu Lederwaren verwendet werden können und in erheblichem Umfange auch verwendet werden, ist das Anwendungsgebiet des Spezialtarifs III für Lederabschnitte ein äußerst beschränktes. Es ist nun zwar verschiedentlich verlangt worden, daß für die an Kunstdüngerfabriken geschickten und von diesen verarbeiteten Abschnitte ohne weiteres Spezialtarif III gewährt werden solle. Eine solche Berechnung ist aber nach dem gegenwärtigen Wortlaut des Tarifs nicht begründet, da der Tarif nicht auf die tatsächliche Verwendung der Sendung abzielt. Andererseits ist aber nicht zu verkennen, daß die Abfertigung nach der allgemeinen Wagenladungsklasse dem Wert der Ware nicht genügend Rechnung trägt. Eine gewisse Milderung der Härten des heutigen Tarifzustandes könnte wohl dadurch herbeigeführt werden, daß an Stelle der Ware „zur Verwendung für Lederwaren nicht geeignet" der „Heilmittelwerk" als Unterscheidungsmerkmal in den Tarif aufgenommen würde. Eine solche Änderung würde aber nur die Quelle neuer Streitigkeiten bilden. Sichere Unterscheidungsmerkmale zwischen den höher- und den geringerwertigen Lederabschnitten lassen sich überhaupt nicht aufstellen. Die Unsicherheit der heutigen Tariflage dürfte nur dann beseitigt werden können, wenn für alle Lederabschnitte dieselbe Tarifklasse berechnet wird. In dieser Hinsicht wird der Spezialtarif II vorgeschlagen. Diesem Tarifklasse entspricht dem Durchschnittswert der Abschnitte, auch bei Berücksichtigung der höherwertigen Stückfrachten durchschnittliche Preise gezahlt um 50 Mk. für 100 kg bewegt sie trägt auch dem Wertverhältnis der Abschnitte einerseits zu dem nach der allgemeinen Wagenladungsklasse tarifierenden Naturleder (Wert 200 bis 300 Mk. für 100 kg), endlich zu den schon bisher ohne Einschränkung in den Spezialtarif III aufgenommenen Lederabfällen geringerer Sorte wie Falzspänen usw. (Durchschnittswert etwa 4 Mk. für 100 kg) Rechnung.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bezüglich der Spaltabfälle. Hierunter sind die aus der Spalte (d. h. der unteren, die Fleischseite enthaltenen Lage des Lederhaus) abgeschnittenen unteren oberen Teile der Rauchhaut sowie die beim Wiederbeizen Spalten zu starker Stellen der Spalte abfallenden Seitenstücke zu verstehen. — Die größeren Spaltabfälle können noch unmittelbar zur Herstellung von Leder geringerer Sorte von Oberleder, auch Futter- und Brandsohlleder) verwendet werden. Sie werden zu diesem Zwecke einem nochmaligen Gerbverfahren unterzogen. Die übrigen Spaltabfälle finden in der Kunstlederfabrikation Verwendung.

Der Preis des fertigen Kunstleders (auch Lederpappe oder rein lactice genannt) richtet sich nach der Beschaffenheit der verwendeten Abfälle und schwankt zwischen 20 und 60 Mk. für 100 kg. Für die zur Kunstlederfabrikation verwendeten Spaltabfälle werden 5 bis 22 Mk. für 100 kg bezahlt, während für die als Naturleder weiter verwendeten Spaltabfälle Preise von 50 bis 90 Mk. für 100 kg genannt werden.

Die Abfertigung der zur Kunstlederfabrikation verwendeten Spaltabfälle ist daher einheitlich. Eine Reihe von Eisenbahnverwaltungen hat die Berechnung des Spezialtarifs III auf die Bezeichnung „zur Verwendung für Lederwaren nicht geeignete Abfälle" für richtig, weil nur die Abfallstücke nicht unmittelbar Lederwaren hergestellt werden, andere halten diese Berechnung nicht für zulässig. Jedenfalls ist die allgemeine Wagenladungsklasse für die in Betracht kommenden Spaltabfälle erschienen zu hoch. Im Interesse einer einfachen und direkten Tariflage wird aus den bereits angeführten Gründen ebenfalls die einheitliche Einreihung aller Spaltabfälle in den Spezialtarif II befürwortet. Für diesen Antrag spricht auch die Tatsache, daß die Dienststellen vielfach gar nicht in der Lage sind, die größeren noch auch zur Kunstlederfabrikation verwendbaren Spaltabfälle, die auch sich in Wagenladungen verfrachtet werden, von den zur Naturlederfabrikation geeigneten zu unterscheiden, da die Verwendbarkeit manchmal nur von der inneren Beschaffenheit der Lederstücke abhängt.

Was die Stellung der Beiräte Lederinteressenten zu dem Antrage betrifft, so dokumentiert sich dieselbe in folgenden Ausführungen hierzu:

Nach der jetzigen Tariflage genießt ein nicht unerheblicher Teil der fraglichen Abfälle den niedrigsten Tarif. Diese Tarifierung entspricht nicht dem Werte dieser Abfälle, der vielfach ein ganz geringer ist. Wenn daher künftig alle Lederabschnitte und Spaltabfälle nach dem Spezialtarif II abgefertigt werden würden, so würde für diese minderwertigen Abfallstücke eine von den Interessenten gewiß sehr unliebsam empfundene Tariferhöhung eintreten. Andererseits ist nicht zu verkennen, daß die Tarifierung des auch verwendbaren kleinen Lederabschnitts zu billigen Lederwaren nach der allgemeinen Wagenladungsklasse weder dem Werte desselben noch dem allgemeinen wirtschaftlichen Bedürfnisse Rechnung trägt. Eine Tarifierung aller Lederabfälle nach dem Spezialtarif II erscheint geeignet, diese Härten zu beseitigen.

Sollte es daher nicht angängig sein, zur Vermeidung der vorerwähnten Tariferhöhung alle Lederabschnitte und Spaltabfälle nach dem Spezialtarif III zu tarifieren, so ist die Tarifierung derselben nach Spezialtarif II der jetzigen Unsicherheit der Tariflage immer noch vorzuziehen. Nachdruck verboten.) Badermann.

Ersatzstoffe für Jute. Das in Kalkutta erscheinende Blatt „Kapital" ändert sich dazu wie folgt: Von Zeit zu Zeit tauchen Gerüchte über Ersatzstoffe von Jute auf, und oft haben wir die Möglichkeiten eingehend besprochen, sind dann aber immer zu dem Bedenkstande gekommen, daß Jute für Säcke und Pandleinen in der Tat diesen Zweck dauerhaften Qualität aber nur in bestimmten heißen und feuchten Gegenden Ostindiens, besonders in Bengalen und Assam gedeiht und alle Versuche anderswo gleichwertige Jute oder Konkurrenzfasern anzubauen, scheiterten stets an dem Hindernis, sie der mit der indischen Jute nicht konkurrieren konnte. Niemand aber hat bis jetzt daran gedacht, anstatt der spinnfähigen Jutefaser ein Produkt zu verwenden, das zwecks neuer synthetischer Eigenschaften sich zu einem Stoffe verwenden ließe. In Belgien soll vielleicht jemand auf eine derartige Idee gekommen sein, aber das eigentliche Wesen derselben noch nicht bekannt geben, so daß jetzt ein deutsches Syndikat dem u. a. die bekannter Finanzier und zwei einflußreiche Männer aus Französischen Stahlit angehören, die Sache in die Hand genommen und bereits in Oppeln in Schlesien eine Weberei zur weiteren Bearbeitung dieser Erfindung eingerichtet hat. Das neue Produkt besteht aus einer bestimmten Zellulosemasse mit hineingearbeiteten Baumwollabfällen, die dann in schmale Streifen geschnitten und wie Garn gedreht zu allerlei Zwecken verwandt werden kann, und wie wir von gut unterrichteter Seite hören, ist das von solchem Material dargestellte Sack stark und staubdicht. Hieraus kommt der wichtige Umstand, daß diese Papierfidemäcke sich ca. 20% billiger stellen ein, als Jutesäcke (d. h. bei den derzeitigen etwas hohen Jutepreisen gerechnet) und man sich eine Rentabilität von über 100% bei der neuen Industrie ausgerechnet hat. — Aber ein Hauptfaktor von weitgehender Bedeutung sollte nicht übersehen werden, und das ist der Umstand, daß der Vorrat an geeigneten Holz zur Herstellung dieser Zellulosemasse stets beschränkt ist und daß zwischen 30—40 Jahre erforderlich sind, neue Baumkulturen erwachsen zu dürfen, die sie zu dieser Zellulosefabrikation zu gebrauchen sind, während Jute in jedem Jahre frisch wächst und reift. Schon aus diesem Grunde dürfte man der neuen Konkurrenz ruhig entgegensehen. Außerdem aber je knapper das Rohmaterial wird, desto höher steigen die Einkaufs- und Herstellungspreise des Fabrikats, denn es gibt nur verhältnismäßig wenig passendes Holz für diesen Zweck, und Neuanbauten erfordern zu lange Jahre, es daß nicht annähernd das bestehende Bedarf an Säcken im Lande gedeckt werden könnte. Das deutsche Syndikat wäre aus wieder einen neuen Ersatz für sein eben erst erfundenes Zellulosepapier erfinden, um die Juteindustrie aus der Welt zu verdrängen. Es sind eben zwei ganz verschiedene Sachen, ein fein durchdachtes Patent zu erwerben, oder dieses wirklich dauernd und dadurch zu verwerten. Viele Syndikate haben die Erfahrung schon machen müssen.

Rekord Kampferproduktion in Japan. Die Kampferproduktion in Japan im Jahre 1911 hat, einem französischen Konsulatsbericht zufolge, insgesamt 2 Mill. Kilo (1 Kilo = 661 Gramm) betragen. Dieses Gesamtgewicht stellt die größte, je verzeichnete Jahresproduktion an Kampfer dar und bedeutet einen Rekord. Exportiert wurden 655 000 Kilo, 950 000 Kilo wurden von den lokalen Kampferien übernommen und weitere 350 000 Kilo gingen in den Besitz der Zelluloidfabriken über. Im letzten Jahre sind die einzelnen Kampferprodukte, deren Einzelpreise mehrfach höher geworden war, als der des natürlichen Kampfers, wieder vom Markte verschwunden. Die gegenwärtige lokale Nachfrage ist nach dem Bericht beträchtlich, da die Zelluloidindustrie eine rapide Entwicklung angenommen hat und die Bedürfnisse der Raffineriebetriebe im Jahre 1911 um 41 pCt. gegenüber dem Jahre 1910 zugenommen haben.

Kampfer. Das Kampfer-Syndikat setzte den Verkaufspreis von Mk. 400 — auf Mk. 350 — herab.

Unter der Firma **Zelluloidwarenfabrik, G. m. b. H.** in **Dresden** wurde mit einem Kapital von Mk. 140 000 eine neue Gesellschaft zur Herstellung von Zelluloidwaren begründet, die von dem Ingenieur Wawrzinek als besonderes Verfahren zum Werte von Mk. 25 000 übernimmt. Direktor der Fabrik ist W. F. Kelzer in Köln, stellvertretender Leiter sind Rentner Reidemeandt in Bisewitz und Ingenieur Slawsona in Dresden.

Technische Notizen

Die Fabrikation von Kinematographen-Films. Von L. Clément und C. Rivière *). Die Fabrikation von Filmen für kinematographische Zwecke ist verhältnismäßig neueren Datums, steht jedoch unter den Fabrikationen für ähnliche Zwecke der Wichtigkeit nach an erster Stelle. Es ist noch nicht lange her, daß die Gebrüder Lumière die ersten kinematographischen Bilder an die Oeffentlichkeit brachten (1894); seitdem hat sich der Markt für kinematographische Films bedeutend entwickelt. Im folgenden soll die Fabrikation kinematographischer Films eingehende Erörterung finden. Zunächst einige

*) Nach „La Caoutchouc et la Gutta-percha" VIII (1911) durch „Die Photographische Industrie". Verlag der Union in Berlin.

Google

statistische und geschäftliche Daten. Man kann die jetzt täglich auf dem Erdenrund verbrauchte Menge kinematographischer Films auf rund 300/400 m schätzen. D. h. den Jahresbedarf auf 90 Millionen Meter. Das Meter reiner kinematographischer (ohne Bild) steht sich im Verkauf jetzt zu 0,40 Fr., wir wurde demnach der Handelswert obigen Jahresbedarfes auf 36 Millionen Fr. sich stellen. Gebrauchsfertige Films kosten wenigstens 1 Fr. der Meter, also bei 90 Millionen Meter Jahresbedarf würden wenigstens 90 Millionen Fr. als Kaufpreis einzusetzen sein. Kinematographische Rohfilme werden zurzeit hauptsächlich in den Vereinigten Staaten, Frankreich und Deutschland fabriziert. Amerika steht an der Spitze mit einem der „Eastman Kodak Comp." in Rochester. In Deutschland ist besonders die A. G. I. A. (Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation) und deren neueste Zweigfabrik zu Greppin zu nennen.

Fabrikation des Rohfilms. Die Unterlage besteht aus einem weichen schmiegsamen Band aus plastischer Masse (Zelluloid oder Azetatzellulose), welches einseitig mit der lichtempfindlichen Emulsion überzogen wird. Zurzeit umfaßt die Fabrikation des Films folgende Einzelverfahren: 1. Herstellung der Ausgangsmaterialien Nitrozellulose oder Azetylzellulose, 2. Bereitung des Kollodiums, 3. Fabrikation des Kollodiums, 4. Gießen der Kollodiums, 5. Vorpräparation des Bandes aus Zelluloid oder Azetatzellulose und 6. Das Aufbringen der Emulsion.

1. **Herstellung des Ausgangsmaterials. A. Nitrozellulose.** Da die Unterlage bestimmten Anforderungen entsprechen muß (große Haltbarkeit, Elastizität, Zerreißfestigkeit), so läßt sich nicht eine beliebige Nitrozellulose für die Grundmasse verwenden. Zu ihrer Bereitung kann sowohl Papier als auch Baumwolle dienen. Papier ist billiger und jedoch mehr guter Qualität und frei von Baumwolle sein. Die Farbe sei rein weiß, der Gehalt an Asche sehr gering. Ein Hauptforderung für gute Qualität der Grundmasse ist richtige Ausführung der Nitrierung. Sie soll mit Hilfe von Nitrierzentrifugen bewerkstelligt werden, wodurch größte Gleichmäßigkeit der Fabrikation gewährleistet wird. Die Versuch von „Im Topf" oder die Methode nach Tilmans liefern nicht immer eine gleichmäßige Nitrozellulose. Das Gemisch der Nitriersäure und berechnet werden, damit eine Nitrozellulose mit einem Stickstoffgehalt von 11,5 bis 12 Proz. erhalten wird. Temperatur und Tauchzeit sind so zu regeln, daß ein Kollodium gebildet wird, dessen Viskosität den zu verwendenden Lösungsmitteln sich anpaßt. Die erhaltene Nitrozellulose sei möglichst farblos, damit das Licht beim Propalanen des Films durch Schwächung erleide. Das Waschen der Nitrozellulose muß im Holländer so lange geführt werden und der Zusatz der Bleichmittel (Kaliumpermanganat, Kali) erfolge in den Bleichholzen. Die Nitrozellulose muß völlig säurefrei ausgewaschen werden, um dem Produkt eine lange Haltbarkeit zu sichern. Die faserige Substanz wird zu Kuchen gepreßt, oft eine mannigfaltig zerteilt und nun getrocknet.

B. **Azetylzellulose.** Zu deren Fabrikation erhält man nach zwei Verfahren: a) Lösungs- und Fällungsmethode und b) direkte Azetylierung. Bei der Lösungsmethode behandelt man Zellulose mit einem Gemisch aus Essigsäure und Essigsäureanhydrid, es tritt Lösung unter Bildung einer dicken, gleichförmigen Masse ein. Das Verfahren gliedert sich in nachstehende Einzeloperationen: Vorbereiten der Rohstoffe. Als solcher dient erst reine Baumwolle oder Papier, letzterer Material wird der Billigkeit wegen vorgezogen. Der Rohstoff muß möglichst eine reine Zellulose besitzen. Lösung der Zellulose. Zu 1 Teil Zellulose verwendet man ein Gemisch aus 4 T. Essigsäure und 4 bis 5 T. Essigsäureanhydrid. Durch völlige Lösung mischt setzt man noch einen Katalysator zu, zumeist eine Mineralsäure wie Schwefelsäure oder eine organische Enzyme. Die Lösung bedarf längerer Zeit bis zur Verdünnung, ja nach dem Verlauf der Umsetzung muß man die Masse abkühlen oder erwärmen. Als Lösungsgefäß dient ein doppelwandiges Kochgefäß mit Rührwerk. Fällung der Azetylzellulose und Zurückgewinnung gewöhnlich Essigsäure. Das Fällen der Azetylzellulose geschieht in geeignetem Apparat durch Äther, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol. Die abgeschiedene Azetylzellulose wird ausgeschleudert oder aus der sich ergebenden Flüssigkeit durch Destillation die Essigsäure zurückgewinnen. Zuletzt wird die Azetylzellulose gewaschen und getrocknet. Das Verfahren b (direkte Azetylierung ohne vorheriges Lösen), beruht darauf, daß man schon beim Azetylieren ein Lösungsmittel zusetzt, das bewirkt, daß die azetylierte Zellulose sofort in Lösung zu gehen vorgeschlagen wird. Als Flüssigkeit nimmt man auf 1 Teil Zellulose ein Gemisch aus 4 T. Essigsäure, 4 Teile Essigsäureanhydrid und 4 T. Benzin unter Zusatz von Schwefelsäure als Kontaktsubstanz. Man behandelt die getrocknete Zellulose mit diesem Gemenge in großen Bleikesseln mit Rührwerk, unter Kühlung oder Erwärmung während 24 Stunden. Durch Benutzung dieses Verfahrens umgeht man die Ausfällung der Azetylzellulose, erhält jedoch ein Endprodukt in gleicher Form wie beim Verfahren a. Die Azetylzellulose wird abgeleitet, ausgewaschen, die Essigsäure und das Benzin durch fraktionierte Destillation wiedergewonnen. Verfahren b arbeitet sehr ökonomisch.

2. **Herstellung des Kollodiums. A. Nitrozellulose-Kollodien.** Die verschiedenen Kollodiumsorten enthalten Hauptsächlich Nitrozellulose, nicht flüchtiges Lösungsmittel und flüchtige Lösungsmittel. Das nichtflüchtige Lösungsmittel ist der Weichmacher, welcher durch andere Stoffe zu ersetzen bis jetzt trotz aller Bemühungen noch nicht gelang. Als flüchtige Lösungsmittel verwendet man am meisten Äther-Alkohol, Azeton und Essigäther.

B. **Zellulosenazetat-Kollodien.** Gleich den Nitrozellulose-Kollodien enthalten diese Kollodiumsorten als Hauptbestandteile Azetylzellulose, die oder mehrere nichtflüchtige und flüchtige Lösungsmittel. Die Zellulosenazetat-Kollodien zeigen, je nach ihrer Herstellung, mit verschiedenen Eigenschaften, so daß man nicht imstande ist, bei allen Azetaten nichtflüchtige Lösungsmittel zu verwenden. Auch hinsichtlich ihrer Leichtlöslichkeit unterscheiden sich die Zellulosenazetat-Kollodien von den Nitrozellulose-Kollodien verschieden, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Flüchtiges Lösungsmittel	Nitrozellulose	Azetatzellulose
Methylalkohol	löslich	unlöslich
Äthyl-Äther	löslich	schwerlöslich
Amylazetat	löslich	unlöslich
Azeton	löslich	löslich
Essigäther	löslich	löslich
Chloroform	unlöslich	löslich
Tetrachloräthan und Methylalkohol	unlöslich	löslich
Pentachloräthan und Methylalkohol	unlöslich	löslich
Dichloräthylen und Methylalkohol	unlöslich	löslich

Die Wahl der Lösungsmittel hängt vom Azetat und von der Beschaffenheit des Kollodiums ab. Wenn das Lösungsmittel der Azetatzellulose zu schnell sich verflüchtigt, so bilden sich auf der Oberfläche des Films Lichen und Streifen oder die Masse gerinnt zu Klumpen und läßt sich nicht mehr zu gleichmäßigen Schichten vergießen. Zu hoch aber schnell sich verflüchtigende Lösungsmittel muß man einen Stoff setzen, der nach Versuchen des Kodak Ch. folgende Eigenschaften zeigen muß: es darf die lichtempfindliche Schicht nicht beeinflussen und Anfrägung nicht belassen. Er soll einen höheren Siedepunkt als das Lösungsmittel besitzen. Er sei so beschaffen, daß keinerlei chemische Reaktion zwischen ihm und dem Lösungsmittel stattfinden kann. Er darf das Lösungsmittel nicht beeinflussen und seine Durchsichtigkeit nicht beeinträchtigen. Er reagiere nicht mit den gebräuchlichsten Metallen, ist nicht entflammbar und enthalte keine Öl. Anilon wird als Lösungsmittel sehr viel angewendet, auch Tetrachloräthan ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel (für alle Zellulosenazetate). Sein Siedepunkt liegt ziemlich hoch, doch ist sein Dampfdruck bei 30—40° ziemlich bedeutend. Die schnelle Verflüchtigung des Tetrachloräthans gestattet ein fortlaufendes Arbeiten. Pentachloräthan wird in Mischung mit Dichloräthylen benutzt. Letzteres besitzt einen sehr niedrigen Siedepunkt. Die Darstellung von Nitrozellulose-Kollodien und Azetatzellulose erfordert dicht geschlossene Räume.

3. **Filtration des Kollodiums.** Die Kollodien von geeigneter Viskosität müssen sorgfältig filtriert werden, um Films von völliger Durchsichtigkeit und gleichmäßiger Beschaffenheit zu erhalten.

4. **Gießen der Kollodien.** Die Herstellung der Filmbands aus Nitrozellulose oder Azetatzellulose geschieht durch Verdampfung der flüchtigen Lösungsmittel des Kollodiums, die Nitrozellulose oder Azetatzellulose als letzten Film verbleibt. Die Filmbänder haben begrenzte Länge bei gewissen Filmmaterialien, doch mit Rotations-Gießmaschinen lassen sich Bänder von unbegrenzter Länge herstellen. Ihre Länge beträgt 60 oder 120 m, die Breite zwei Meter und ihre Dicke 0,12 bis 0,13 mm. Die Kollodium-Gießmaschinen lassen sich in die zwei Typen: Glas-Gießmaschinen und Rotations-Gießmaschinen einteilen. Die Glas-Gießmaschinen bestehen aus einem Tischtisch, welcher absolut wagerecht eingestellt wird, einer Führungsrichtung, um auf dem Gießtisch in der Längsrichtung gleichmäßig gleichmäßiger Schicht die Kollodium auszubreiten. Die Länge des gegossenen Bandes kann 60 m erreichen. Eine Ventilationseinrichtung beschleunigt die Verdampfung des Lösungsmittels. Die Produktion einer solchen Gießmaschine übersteigt nicht 120 m Filmbänge in 24 Stunden. Um den so erhaltenen Film zu emulsionieren, deckt man nicht von einer Unterlage entfernt zu werden, sondern legend eine erprobte Emulsion wird auf einem aber die Gießtisch beweglich geführten Behälter auf den Film ausgebreitet und der Film getrocknet. Von der Unterlage eilt man den fertigen emulsionierten Film, da ist eine einfache oder eiserne Rollen angreifende Aufwickelvorrichtung ab. Bei den Rotations-Gießmaschinen wird die Kollodiumschicht auf ein Metallband ohne Ende aufgetragen. Dieses, aus vernickeltem Kupfer bestehende Band läuft über mehrere Rollen (1. Type) oder den Umfang einer einzigen gekühlten Rolle oder Walze bildet sogleich die Gießfläche (2. Type). Diese Gießmaschinen arbeiten völlig ohne Unterbrechung, produzieren etwa 16 m Film stündlich bzw. 384 m in 24 Stunden von 55 mm Breite oder 576 m von 3,5 cm Breite.

5. **Vorpräparation der Unterlage, ohne Aufhellung der Emulsion an ihr haftet.** Die aus Kollodium oder Azetatzellulose ausgegossene lichtempfindliche Schicht (Bromsilber-Emulsion) läßt sich nach dem Trocknen sehr leicht von ihrer Unterlage ab, daher muß diese Unterlage in geeigneter Weise vorpräpariert werden, um die Emulsion haftend zu machen. Man behandelt zu diesem Zwecke die Oberfläche des Films mit flüchtigen Lösungsmitteln, wenn in die Gießmaschine eintritt. Bei den oft aus breiten, für oben beschriebenen Gießmaschinen stammenden Films, geschieht in einer der großen Innenräumen kinematographischen Fabriken (Lumière) die Oberflächenbehandlung jedoch erst an den in Breiten von 3,5 mm zerschnittenen Film. Es ist vorteilhafter, Films größerer Längen mit geringerer Breiten diese vorbereitende Behandlung vorzunehmen, wenn erspart beträchtlich Handarbeit.

Digitized by Google

und dann kleinere Maschinen benutzen. Es werden hauptsächlich zwei Typen von Vorrichtungen für diesen Zweck verwendet. Der Film taucht entweder in die Präparations-Flüssigkeit ein oder die Erweichtflüssigkeit wird auf den Film durch ein mit ihr getränktes Band übertragen. Der vorbehandelte Film wird dann an der Luft oder in warmer Luft getrocknet.

6. Emulsionierung. Die Emulsions-Anlage umfaßt: a) Herstellung der Emulsion und b) Gießen der Emulsion auf die Oberfläche des geeignet vorbehandelten Films.

A. Herstellung der Emulsion. Man stellt Negativ- und Positiv-Emulsionen her. Die Negativ-Emulsion ist sehr lichtempfindlich und wird für die Negativaufnahmen benutzt, die Positiv-Emulsion dient zur Herstellung der Positiv-Lichtbänder. Das Hauptsache nach besteht die Emulsion aus Bromsilber-Gelatine. Man löst die Gelatine in einer bestimmten Menge Wasser, setzt dann Bromkalium hinzu und vermischt die flüssige Masse mit einer Lösung von Silbernitrat, um Bromsilber zu bilden. Nun läßt man die Emulsion erstarren und wäscht die löslichen Salze aus. Um die Lichtempfindlichkeit der Emulsion zu erhöhen, setzt man der wieder geschmolzenen Masse gewisse Stoffe zu und filtriert durch Flanell. Bei Anfertigung der Negativ-Emulsion fügt man, um die Emulsion in den Schatten recht transparent zu erhalten, etwas Jodkalium hinzu und versetzt sie zuletzt noch mit Ammoniak, wodurch ihre Empfindlichkeit erhöht. Die Positiv-Emulsion erlangt eine wenig vorgeschrittene Reifung, ihr Bromsilbergehalt ist geringer. Man fügt kein Bromkalium, etwas Jodkalium hinzu und verwendet eine bei niedriger Temperatur gereifte Emulsion. b) Gießen der Emulsion auf die Gelatinage. Die zum Gießen der Negativ- und Positiv-Emulsionen dienenden Maschinen sind von den Vorrichtungen zur Vorbehandlung des Films nicht wesentlich verschieden. Man bewegt sich hierbei das Zelluloid- oder Zelluloseacetat-Band wenigstens schnell. Eine Gießmaschine für breite Film emulsioniert in der Minute etwa 4 m Film, also in der Stunde 240 m, d. h. 2400 m einer 35 mm-Film. Eine Gießmaschine für 24 mm-Film emulsioniert 12 m in der Minute, also stündlich 720 m. Das Trocknen der emulsionierten Bänder erfolgt in großen Dunkelkammern, die gut ventiliert sind, auf zwei Arten: Auf Hängevorrichtungen oder auf Trommeln. Bei dem ersten Trocknungsverfahren wird der aus dem Gießmaschine kommende Film mechanisch in langen vertikalen Hängen über an der Decke befindliche Rollen in der Trockenkammer aufgehängt und langsam durch dieselbe geführt. Diese Trockenmethode gestattet, eine ziemliche Menge Filmlängen gleichzeitig der Trockenkammer zuzuführen. Beim Trocknen der Negativ-Film treten infolge Reifen der Zelloids oder Zelluloseacetats auf den Hängerollen öfter sehr lästige elektrische Ausstrahlungen, dunkeln etc. auf, die sich später auf den photographischen Negativen zeigen. Natürlich muß das Gießen der Emulsion und Trocknen der Films bei rotem Licht geschehen.

Zusammenkleben und Prüfung der emulsionierten Films. Man zerschneidet die 60 oder 120 m langen emulsionierten Bänder in 13 Streifen von 3,9 mm Breite durch eine mit Kreismessern ausgestattete Vorrichtung. Jeder Streifen wird dann sofort seiner genauen Länge nach untersucht auf äußere Fehlstellen und auf gleichmäßige Emulsionsdicke. Alle schadhaften Stellen werden entfernt, beim ausgeschnittenen die guten Anfangs- und Endstücke mittels einer Nähmaschine zusammen, wickelt alsdann auf, umhüllt die Rollen mit Zinnfolie, dann mit zwei Lagen schwarzem Papier und bewahrt sie in Metallbüchsen auf. Jeder Film wird auch auf Zugfest geprüft. Die photographische Emulsion untersucht man vorher auf Lichtempfindlichkeit.

Wiederverwendung alter Films. Nur wenige Fabriken verwenden zurzeit gebrauchte Films wieder. Um die Emulsionsschicht von den Unterlagen solcher alter Films abzulösen, behandelt man sie mit ganz schwachen Dispersionslösungen, besonders mit aus Pankreassaft hergestellten Lösungen. Bei 37° Wärme lösen diese Dispersionen ihr kräftig die Gelatine der Bromsilber-Emulsion auf. Man legt die alten Kinematographenfilms 1 bis 2 Tage lang in 37° warme Dispersionslösung und bewirkt unter Wasserzufluß nachher die Film ab. Ein älteres und billigeres Verfahren zur Bearbeitung älterer Films besteht darin, dieselben mit einer schwachen Natriumhypochlorit-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu behandeln. Nach dem Abbürsten und Waschen mit Wasser erhält man die entsilberte Unterlage ohne Schädigung derselben wieder. Man kann die auf diese Weise von den Emulsionen befreiten Unterlagen wohl wieder neu emulsionieren, jedoch ist durch den langen Gebrauch das Filmband besonders auf der durch die Emulsion nicht gesäuberten Seite, etwas zerkratzt. Man versuchte zur Abhilfe dieses Fehlers die Filmbänder beiderseitig zu emulsieren und dann die eine Seite wieder aufzupolieren mit Hilfe einer in Art von Hufeisen Glaspoliermaschine. Doch erwies sich diese Art der Glättung der Filmbänder nicht als praktisch.

Dr. Wilhelm Traube, Darstellung von Zellulose-Lösungen (D. R.-Ann. T. 18548 vom 5. VI. 11. Zus. zu Ann. T. 18050.). Es werden solche Auflösungen von Kupferhydroxyd in alpha-jischen Diaminen benutzt, welche überschüssiges Kupferhydroxyd enthalten. In der mit Kupfer gesättigten Äthylenhydroxyd-Äthylendiaminlösung ist das Verhältnis von Kupfer zu Äthylendiamin, unabhängig von der Konzentration genau gleich 1 : 2 — In den Beispielen 1 (2) sind die Mengenverhältnisse zur Herstellung von homogenen Lösungen: Äthylendiamin 171 in Wasser 100 (100), Kupferhydroxyd 4—8 (5—6) und Zellulose 4—8 (5—6) Teile.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12n. V. 9551. Verfahren zur Herstellung von haltbaren, viskosen Lösungen von [illegible] Zellulose. — Internationale Zellulose-Gesellschaft Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. — 13. IX. 10.

8h. L. 31277. Verfahren zur Herstellung von Appreturen, Füllungen, Schlichten, Druck- und Auftragschichten, Anstrichen, Überzügen jeder Art, Häuten (Films), Bildern, Bindestoffen, Kitten, Bindemitteln, elastischen und plastischen Massen. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. — 24. XI. 10.

17e. B. 14998. Verfahren zur Herstellung eines in reinem Chloroform unlöslichen Zellulosetrifluorids. — Dr. Arthur Binding in Berlin. — 18. VIII. 09.

17e. F. 34741. Verfahren zur Darstellung von 1-Dimethylaminobuten-3 und 1-Dimethylamino-2-methylbuten-3. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 12. I. 11.

Erteilungen.

22g. 254421. Herstellung von Lösungen von Kolloidium wolfram. Chr. Mühsam in Hamburg. — 13. IV. 09.

Oesterreich.

Aufgebote.

61. A. 5012/12. Abt. Gas. Ges. zum Indoritin in Wien. Lichtbeständig bzw. wasserdichtmachen von Stoffen, Geweben, Gespinsten, Strohgeflechten, Leder, Papier, Faserstoffen durch Behandeln mit Härtungs- oder Füllungsmitteln (wie Formaldehyd, Gerbstoffe) und sodann erst mit Leim, Gelatine oder leimartigen Substanzen. — 14. II. 11.

61. A. 9380/11. G. Gamillo in Breslau. — Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen und zum Überziehen von Faserstoffen mit Klebstoffschichten unter Verwendung pulverförmiger Klebmittel durch Behandlung mit flüssigen Lösungsmitteln. — 13. XI. 11 (4. XI. 10).

81. A. 8809/11. Dr. L. Lilienfeld in Wien. — Verfahren zum Appretieren, Füllen, Beschweren oder Schlichten von Geweben, Garnen, Cupriaten mit roher oder gereinigter Viskose für sich oder im Gemisch mit anderen Appreturen bzw. Schlichtemitteln oder mit weichmachenden Mitteln oder Füllstoffen oder Pigmenten oder Farbstoffen für sich oder im Gemisch untereinander, wobei man die Gewebe oder Cupriate mit einer Viskoselösung behandelt, deren Gehalt an Natronlauge nicht mindestens 25 mal beträgt, als der Gehalt an Zellulose beim Hydroxyzellulose. — 22. XI. 10.

71d. A. 7397/09. K. Wagenhauer in Mannheim. — Herstellung von und Ersatz von Stanniolhäuten dienenden dünnen Film-Verbindungsfäden, bei welchen die Flammenkäpfe in einem aus einer Nitrozelluloselösung mit einem Zusatz von Spiritus, Benzol, Rizinusöl, Metallbronze und Farbe hergestellten flüssigen Kaltlack eingetaucht und nachher getrocknet werden, wobei das Nitrozellulose-Lösungsmittel aus Chloroform und Methylalkohol besteht. — 1. X. 09.

23c. A. 5239/11. K. Engel in Hamburg. — Herstellung von Kaltleim-Zement zu Schulzwecken, indem Meeres-Schlammes oder dessen Abfälle in der Hitze mit verflüssigter, beim Erkalten erstarrender Gummimasse durchtränkt werden. — 16. VI. 11.

39b. A. 9237/11. A. Wedl in Danzig. — Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel von Zelluloseestern durch Überführung von Gasen. — 7. XI. 11 (17. XI. 10).

38d. A. 8613/11. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Holzkonservierung, indem man Öle und mineralölhaltige Salzen solcher Verbindungen imprägniert, die einen komplex gebundenen Gifbestandteil, wie Quecksilber, Arsen oder Antimon enthalten und die imprägnierten Hölzer zweckmäßig entweder zwecks Auflösung des komplexen freien Säuren, Phenole usw. mit Säuren (wie z. B. Kohlensäure) behandelt oder zwecks Bildung unlöslicher Metallsalze mit Metallsalzlösungen tränkt. — 9. X. 11 (22. X. 10).

39b. A. 7740/07. Dr. Gustav Gans, m. d. H. in Berlin. — Bei Herstellung der Kondensationsprodukte arbeiten man mit mindestens der 1½ bis 2fachen Gewichtsmenge von 40% Formaldehyd, um die Bildung von farbenden Nebenprodukten zu verhindern. — 11. III. 11 (14. III. 10).

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. phil. Max Kassius in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Anton & Gallmann, Kgl. Hofbuchdruckerei in München.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstharzen und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Patent-Dr. Ernst Beil (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brennert (Darmstadt), Dr. Rudolf Dittmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Hallenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Kgl.-Baumeister M. Garsimayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. Hirschsohn (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jantgen (Pawlowski-Posad), Professor Dr. A. Jaeglahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massol (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Sklveum (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Eduard C. Worden (Milburn, N. J.)

und weiteren Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

15. Septbr. 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich. Preis [illegible] Mk. Einzelpreis [illegible] Mk. Ausland [illegible] Mk. [illegible] Bezugspreis [illegible] Verlagsort München. Wöchentlich [illegible] Bezugsquelle für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. [illegible] | 2. Jahrgang Nr. 18

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Tabellarische Uebersicht der Patente und wichtigsten Veröffentlichungen betreffend die Kautschuksynthese und die Herstellung der hierzu erforderlichen Ausgangsstoffe

Zusammengestellt von Dr. Oskar Kaerth, Berlin

I. Die Herstellung der zur Kautschuksynthese erforderlichen Ausgangsstoffe

Als hauptsächlichste Ausgangsstoffe für die synthetische Kautschukherstellung kommen in Betracht:

a) Erythran (Divinyl, 1,3-Butadien) $CH_2 = CH - CH = CH_2$

b) Isopren (2-Methyldivinyl, 2-Methyldivinyl butadien): $CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$

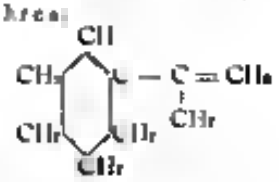
c) Piperylen (1-Methyldivinyl, 1-Methyl-1,3-Butadien) $C(CH_3) = CH - CH = CH_2$

d) Dimethylbutadien (2,3-Dimethyldivinyl, 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien) $CH_2 = C(CH_3) - C(CH_3) = CH_2$

e) α,α-Dimethylbutadien $C(CH_3)_2 = CH - CH = CH_2$

f) αα-ββ-Tetramethylerythren $C(CH_3)_2 = CH - CH = C(CH_3)_2$

g) Phenylerythren



Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Carothers und Thiele	Annalen der Chemie 17 (1863) S. 83 u. 308 (1890) S. 339	Amylalkoholdämpfe werden durch glühende Porzellanrohre geleitet. Pyrolysen (Butadien)
Erythrol	Ann. chim. [4] 9 (1867) S. 166	Leiten eines Gemisches von Azetylen und Äthylen durch glühende Rohre = Kautschuk (Butadien).
Ciamician und Magnaghi	Gazz. chim. II (1895) S. 481. Ber. d. D. Chem. Ges. 18 (1885) S. 2090.	Methylpyrrolidin CH_2-CH_2 / CH_2-CH_2 > N CH_3 wird erschöpfend methyliert = Pyrrhyro (Butadien).
Willstätter und Schmaedel	Ber. d. D. Chem. Ges. 38 (1905) S. 1992	Cyklobutylidimethylammoniumhydroxyd $CH_2-CH_2-N(CH_3)_3-OH$ / CH_2-CH_2 wird erschöpfend methyliert = Pyrrhyro (Butadien).
Farben-fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R. P. Patent Nr. 241898 (12. III. 10). Französ. Patent Nr. 425110. schweizer Patent Nr. 54524. britisches Patent Nr. 25358/1910.	Cyklohexanol oder seine Homologen werden bei Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung fördernden Stoffen auf über 500° erhitzt = Erythren und seine Homologen.
	Französ. Patent Nr. 437 367	Man läßt Petroleumdämpfe, Petroleumfraktionen oder Petroleumrückstände mit heißen Kontaktflächen in Berührung kommen = Erythren.
	Schweizer Patent Nr. 41216, amerikan. Patent Nr. 1001217	Tetramethylcyclohexanolidum malonicum dicarboxyl wird erhitzt = Dimethyl.
	Dittmar: Die Synthese des Kautschuks 1912 S. 30.	Phenol wird zu Adipinsäure reduziert, diese amidiert und das Amidin Kutzelin umgebildet.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Farben fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R. Patent Nr 248738 (Kl. IV 11), britischer Patent Nr 111/1912.	Cyclohexan, seine Homologen und Derivate mit Ausnahme des Cyclohexanols und seiner Homologen zersetzt man in Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung fördernden Mitteln mit Hilfe heißer Kontaktkörper oder heißer Flächen und trennt die aus den so erhitzten Gasgemischen das Erythren ab
Dorrite	Dittmar Die Synthese des Kautschuks 1912 S. 54	Methylätylketon wird über Natrium zu sek. Butylalkohol reduziert, dieser gibt mit P_2O_5 erhitzt Butylen, das mit Brom behandelt in Butylendibromid übergeht. Letzteres gibt nach dem Natriumkalkverfahren Butadien (Erythren).
Tildes	Chem. News 45 (1882) S. 114 Journ. of the Chem. Soc. 41 (1882), S. 415.	Durchleiten von Terpentinöldämpfen durch rotglühende Eisenröhre = Isopren
Ipatiew W. L.	Journ. f. prakt. Chem. (2) 11 (1887) S. 4.	Behandeln von α-Dimethylamylendibromid mit alkoholischer Kali = Isopren.
Euler	Ber. d. D. Chem. Ges. 34 (1897) S. 1989 Journ. f. prakt. Chem. (2) 61 (1898) S. 131	Erschöpfende Methylierung der β-Methylpyrrolidine = Isopren
Blaise und Courtot	Bull. de la soc. ch. m. 31 (1904), S. 993.	Destillation der α-α-Dimethyl-β-brom-γ-buttersäure u. Erhitzen des dabei gebildeten α-α-Dimethyl-β-γ-dihydro-β-butyrolactons = Isopren.
Elsner J.	Engl. Patent Nr 395021, beziehungsweise Patent Nr 284147/1906.	Torf oder dergl. wird mit Wasser bei einer Temperatur von 60° C der Fermentation unterworfen und Isopren enthaltende Masse
Blank, E. le London und Martin G. A. in Liverpool	Britisches Patent Nr 27397/1909.	Durch Destillation von nichtverkohltem Horn wird Isopren gewonnen
Wolfenstein H. Ch. in London	Französ. Patent Nr 412111 britischer Patent Nr 27908/1909, W. 24133 II/120	Terpentinöldämpfe werden evtl. im Gemisch mit anderen Gasen bei 550—600° C. mit erhitztem Eisen in Berührung gebracht = Isopren
Willett R. W. in London	Britisches Patent Nr. 14701/1909.	Die Destillationsgase von Substanzen der Terpengruppe werden mit Hilfe eines Lösungsmittels (Benzinsäure oder einer anderen Flüssigkeit) direkt Isopren geholt zu bereitet und das Isopren wird vom dem Lösungsmittel gewonnen
Woermann E. in Lausanne	Britisches Patent Nr 26436/1909	Naphthalindampf wird mit Hilfe eines elektrischen Lichtbogens bei 1000° C erhitzt = Isopren.
Aertzewell, L. in Nanterre bei Paris	D. R.-Patent Nr 211166 (2. VIII. 10)	Halogenwasserstoffsäuren und Vinylkohlenwasserstoffe werden zusammen im Gemisch mit einem anderen Vinylkohlenwasserstoff über Magnesium behandelt = Isopren (Butadien)
Silberrad, O. Dr., in Bad Nauheim Hdl. (Engl.)	D. R. Patent Nr 21[illegible]/d (Kl. XII 10/18. II. 10), Französ. Patent Nr. 426447 amerik. Pat. Nr 1021338 österr. Patent Nr 41421 britisches Patent Nr 4001/1910	Terpentinöldampf unter vermindertem Druck der Einwirkung von Hitze (450—500° C.) ausgesetzt = Isopren.
Staudinger H. und Klever H.	Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 44 (1911) S. 1142	Erhitzen verdünnter Lösungen bezw. Dispersionen von Terpentinöldämpfen auf Bimsstein (glühende Asbestwolle) in Ital. Gefäßen = Isopren.
Hinrichsen	D. R. P. 2[illegible]/V 13a, britisches Patent Nr 21[illegible]72/190[illegible]	Äthylen bezw. Acetylen werden mittels erhitzten Kupfers in Dimethylen und letzteres auf langem einem Wege in Isopren übergeführt

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Heinemann	Österreich. Patent Nr 41767 schweizer Patent Nr 45041	Eine Mischung von Äthylen und Methylchlorid oder anderen methylierenden Verbindungen wird direkt zu Isopren kondensiert.
"	Die Synthese des Kautschuks, von R. Dittmar 1912, S. 13, schweizer Patent Nr 60[illegible]5	Stärke, Zucker, Sägespäne in Levulinsäure übergeführt, diese gibt mit Phosgen behandelt, Methylthiophen, dessen mit Wasserstoff gemischte Dämpfe beim Überleiten über Kupfer Isopren ergeben
"	Britisches Patent Nr 11040/1911 Französ. Patent Nr 430607	Erhitzen von Terpentinöl über 500° in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer oder Silber = Isopren
Matthews und Strange	Britischer Patent Nr 29346/1909	Aceton wird mit Äthylen kondensiert = Isopren.
"	Englisches Patent Nr 4184/1910.	Isopentan wird zu Dihalogenderivat übergeführt und dann 2 Mol. alkoholische Halogenwasserstoffsäure daraus abgespalten = Isopren.
"	Britisches Patent Nr 4624/1910.	Harz oder Kolophonium wird sehr hoch erhitzt und dann fraktioniert destilliert = Isopren
	Britisches Patent Nr 4572/1911	Isopentanhalogenide werden mit Chlor oder Brom in Gegenwart von Amylalkohol behandelt und der Halogenwasserstoff alsdann abgeschieden = Isopren
Perkin, W. H. Matthews, F. E. und Strange E. H.	Britisches Patent Nr 6931/1910.	Aceton oder ein anderes Keton wird im Grignard mit einem α-Halogenäthylsäureester in $CH_3CH_2CH_2(CH_3)CO_2C_2H_5$ und dieser mit alkoholischem Alkali in Isopren übergeführt
"	Französ. Patent Nr 427268 amerikan. Patent Nr 991453.	Amylalkohol wird entwässert und das gebildete Amylen durch Erhitzen zweier Wasserstoffatome beraubt = Isopren.
Harries, C. in Kiel	D. R.-Patent Nr 245035 (3. VIII. 10)	Dihalogenide oder Halogenhydrine des Isopentens der allgemeinen Formel $C_5H_{10}Hlg_2$ bzw. $C_5H_{10}Hlg(OH)$ mit Ausnahme des CH_2Cl dimethylsubstituierten wurden mit basischen Mitteln oder Hydroxyden auf über 200° erhitzt = Isopren.
"	D. R. Patent Nr 212674 (1. XI. 10)	Vom Isopentan abgeleitete Halogenhydrine oder Dihalogenide werden dampfförmig über Carbonate oder Salze organischer Säuren bei höheren Temperaturen oder gleichzeitig mit Kohlenoxyd oder organischen Säuren über basische Oxyde oder Hydroxyde geleitet = Isopren.
"	Deutsche Patentanmeldungen H 41105 IV/120, H 11150 IV/120	Aufsuspensionen von Natriumamid oder mit Kohlensäure abgesättigtem Natriumkalk bei 400° = Isopren
"	Die Synthese des Kautschuks, von R. Dittmar 1912, S. 44.	Alkohol wird über Essigsäure Aceton, textiferen Amylalkohol in Trimethylethylen und dieses in Isopren übergeführt.
"	Die Synthese des Kautschuks, von R. Dittmar 1912, S. 47	Die Isopentanfraktion des Petroleums wird katalytisch verändert = Isopren
Harries C. und Antisch, O. K.	Annalen d. Chemie 383 (1911) S. 224 britische Patent Nr 14431/1911 D. R.-Patent Nr 249447	Zersetzen von Terpenen mittels glühender Mittel (Bimsstein, Platinschwamm) und Rektifikation des so gebildeten Isoprens (Isoprenkampf)

Digitized by Google

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Harries und Narasimhamurti K.	Inaug.-Diss. Kiel 1911	Reduktion des Bernsteinsäure-dimethylesters mittels Natriumamalgam. β-Methyl-tetramethylenglykol. Bromieren dieses Produktes. Erhitzen des letzteren mit alkohol. Lösung von Trimethylamin. Entbromung des erhaltenen hexamethylierten Bromprodukts und Destillation der bromfreien, hydroxylierten Verbindung im Vakuum.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	Deutsche Pat.-Anm. F 29613 IV/120. Schweiz. Patent Nr. 61695. Zusatz zu Patent Nr. 61321	Man läßt Methyl-1-Cyklohexanol in ein (mit Tonerde oder dgl.) gefülltes auf 600° erhitztes Eisenrohr eintropfen im Vakuum.
"	Schweizer Patent Nr. 61694. Zusatz zu Patent Nr. 61324	Oxymethylcyclohexan wird event. unter Zusatz eines die Zersetzung hemmenden Mittels auf Temperaturen über 100° C erhitzt im Vakuum.
"	D. R. Patent Nr. 231806 (d IV/09), französ. Patent Nr. 414382, österr. Pat. 15351, brit. Patent Nr. 8150/1911	Die durch unschädliche Alkylierung von mehrsäurigen Basen erhältlichen Salze werden in quaternäre Ammoniumbasen übergeführt und diese erhitzt im Vakuum (Diviniol).
	D. R.-Patent Nr. 246211 (22. III. 10), britischer Patent Nr. 9761/1911, amerikan. Patent Nr. 1026641 und 1026692	Isopropylmethylcarbinol wird durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (NaHSO₄, ZnCl₂, Mineralsäuren usw.) oder der entsprechenden Halogenverbindungen durch Einwirkung halogenabspaltender Mittel (Chinolin, alkohol. Alkali) in Isoprene übergeführt.
"	Schweizer Patent Nr. 51276.	β-Methyltrimethylcyclohexanol-(hydi)ammoniumhydroxyd wird erhitzt im Vakuum.
"	D. R. Patent Nr. 247111 (21. I. 11), französ. Patent Nr. 431761	Unterhitzung der aus α-β-Dimethyltrimethylcolamin oder andern erhaltenen quaternären Ammoniumhalogeniden bezw. Ammoniumhydroxyden nach dem Abbauverfahren von A. W. Hofmann in α-β-Dimethylallylidimethylpyrrolin und α-Methylallyldimethylamin, das in gleicher Weise abgebaut Isoprene und Erythrene ergibt.
"	D. R.-Patent Nr. 217116 (3. II. 11), französ. Patent Nr. 434381	Die Oxybasen der Formel $CH_3-CH-CH(CH_3)-CH_2-N<^{CH_3}_{CH_3}$ (OH) werden in quaternäre Ammoniumhydroxide und diese in die Halogenammoniumhalogenide übergeführt, die über Aetzkali oder Pottaskali destilliert Isoprene und Erythrene ergeben.
"	D. R.-Patent Nr. 247271 (7. II. 11), französ. Patent Nr. 439416.	Halogenammoniumhalogenide der Formel $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH$ (N(CH₃)₃ X) und $CH_3-CH=C(CH_3)$ (N(CH₃)₃ X) wurden durch Destillation mit Alkalien oder Erdalkalien in Isoprene und Erythrene übergeführt.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Hofmann F. und Coutelle K.	Die Synthese des Kautschuks von R. Dittmar 1912 S. 39.	Reduktion des p-Kresols und Aufspaltung zu β-Methylglutarsäure die nach Überführung in β-Methyltetramethylenglykol-Jodid und erschöpfender Methylierung in Isoprene übergeht.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Französ. Patent Nr. 416535, britisches Patent Nr. 17657/1911	Terpenkohlenwasserstoffe im Gemisch mit inerten Gasen oder im Vakuum auf hohe Temperatur erhitzt ergeben Isoprene.
	Franz. Zusatzpatent Nr. 11541 zu Patent Nr. 425861	Dipentene (Limonen, Carven) werden dem Verfahren des Hauptpatentes unterworfen im Isoprene.
Chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering in Berlin	C. 16698 IV/12h	Dihalogenbutane (2, 3) werden mit halogenabspaltenden Basen in Abwesenheit von Alkoholhydrat in Isoprene (Butadien).
"	C. 20158 IV/12h	Rohisoprene wird mit Halogenwasserstoffsäuren behandelt die erhaltenen Produkte werden durch fraktionierte Destillation getrennt und die Dihalogenverbindungen im Isoprene werden in Isoprene (usw.) übergeführt.
"	Französ. Patent Nr. 438789.	Nopinen wird auf 150—180° C erhitzt im Isoprene.
Cantarier	Ann. Chim. (6) 26 (1892) S. 145	Pinakon wird mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt zu β-γ-Dimethylbutadien.
Kondakow	Journ. f. prakt. Chem. (2) 11 (1906), S. 159	In gekühltes Pinakon leitet man Chlorwasserstoff ein, es resultiert Pinakondichlorid, das beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 160° C mit alkohol. Kalium β-γ-Dimethylbutadien liefert.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R. Patent Nr. 235311 (12. II. 10), französ. Patent Nr. 417776, schweiz. Patent Nr. 12117 u. Nr. 12500, brit. Pat. Nr. 14091/1910.	Pinakon oder Pinakolin wird mit kalt oder nur wenig hydratisch gehaltenem Wasser enthaltenden, wasserabspaltend wirkenden katalytischen Substanzen (Tonerdeverbindungen) erhitzt ⇒ 2,3-Dimethylbutadien (1,3).
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R. Patent Nr. 219650 (3. V. 10), Zusatz zu Patent Nr. 235311, franz. Pat. Nr. 415502	Pinakon wird mit Hilfe eines saueren Salzes von Di- oder Polysulfosäuren in 2,3-Dimethylbutadien (1,3) übergeführt.
"	D. R. Patent Nr. 246664 (10. II. 10), Zusatz zum Patent Nr. 235311, franz. Patent Nr. 425582, schweizer Patent Nr. 54323, amerikan. Patent Nr. 1001130, britisches Patent Nr. 13677/1910	Pinakon wird mit saueren Salzen der Schwefelsäure in 2,3-Dimethylbutadien (1,3) (β-γ-Dimethylerythrene).
"	D. R. Patent Nr. 250916 (29. VII. 11) Zusatz zu Patent 235311	Pinakon wird mit saurer reagierenden neutralen Sulfaten (Alaun, Eisensulfat, Chromsulfat, Kupfersulfat, Aluminiumsulfat usw.) auf 170° C erhitzt ⇒ 2,3-Dimethylbutadien (1,3).
Harries	Annalen der Chem. 383 (1911).	Beim Destillieren im Monohydrochlorids des Pinakons über mit Kohlensäure gesättigtem Kalk erhält man β-γ-Dimethylbutadien (Siedepunkt 71° C).
Klages	Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35 (1902), S. 2650	Benzylmenaceton wird mit Schwefelsäure versetzt ⇒ α-Phenyl-γ-Methylbutadien. $C_6H_5-CH=CH-C(CH_3)_2-OH \rightarrow H_2O + C_6H_5-CH=CH-C(CH_3)=CH_2$

Digitized by Google

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Cantarini	Comptes rendus 140, S. 721 und Bull. Soc. Chim. Paris 33 (1905) S. 464	Anwendung eines Azetondiberschusses bei vorstehendem Verfahren vgl. Pinakon
Hallmann	Ber. d. chem. Ges. 24 (1891), S. 1906.	Aceton-Sublimatlösung wird mit Magnesium zusammengebracht und die entstandene Organo-Magnesium-Verbindung mit Wasser zersetzt — Pinakon.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R. P. 42679 IV/120	Pinakon wird aus Aceton und Natrium in Gegenwart von mit dem Metall nicht reagierenden Verdünnungsmitteln erhalten.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	Schweizer Patent Nr. 41634	Magnesium wird mit einer Sublimat-Azetonlösung versetzt, alsdann Anilin und schließlich Magnesium-Benzol zugegeben, dann wird die Masse mit Wasser versetzt — Pinakon
"	Britisches Patent Nr. 14098/1909.	Ketonaldehyde werden mit wasserentziehenden Mitteln behandelt — Methylenketone.
"	Schweizer Patent Nr. 49 59	Ketobutanol wird mit einem wasserentziehenden Mittel behandelt — Methylenketone.
"	Schweizer Patent Nr. 58160, Zusatzpatent zu Patent Nr. 147244	Methylketobutanol wird mit einem wasserentziehenden Mittel behandelt = Methylenmethyl-Keton.
—	Französ. Patent Nr. 314589 österr. Patent Nr. 49737 britisches Patent Nr. 14857/1912	Man erhitzt Methylenketone bei 40 bis 60° C 2 Monate stehen und behandelt das dann entstandene Diketon oder seine Homologen mit wasserentziehenden Mitteln = Oktadiaendiacetylen-Homologen.
Blum J.	Britisches Patent Nr. 28450/1908.	Ungesättigter Teil wird bei Luftschluß und 110 bis 160° F der Einwirkung eines aus noch unterlegtem Kautschuk herrührenden Ferments oder eines Fermentes, das mit demjenigen identisch ist, welches geeignet ist, die höheren Alkohole der Oleinreihe hervorzubringen und einer Reduktionsmittel zugesetzt = Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n}
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R. Patent Nr. 233414 (22. XI. 10).	Aminoalkylderivate der Formel $CH_3\,CH\,CH(R)\,CH_2\,N(CH_3)_2$ (OH, OH) werden durch Erhitzen gespalten = Olefinalkohole der Formel $CH_2\,CH(OH)\,C(R)\,CH_2$
"	D. R.-Patent Nr. 211421 (9. X. 10)	Glykole vom Typus OH, OH, —C—C—C—C— werden mit wasserentziehenden Mitteln (Kaliumbisulfat, wasserfreie Oxalsäure) behandelt = Kohlenwasserstoffe der Typus C=C—C=C—C=C (A, A)
"	D. R. Patent Nr. 212417 (2. VI. 11)	β-Acetylakylsäure und β-Aldyl-acetylhydrylsäuren der Formel $CH_3\,CO\,C(R)\,CH\,COOH$ werden für sich oder mit Wasser auf höhere Temperatur (bis 200°) erhitzt = Methylenketone und deren Homologen der Formel $CH_3\,CO\,C\,CH_2$ (R)

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R. Patent Nr. 211897 (11. I. 11)	Adipinsäurediamid und β-Alkyladipinsäurediamid mit Wasser erhitzen, wenn man die Leim-Säuren oder ihre Ammoniumsalze im Ammoniakstrom erwärmt
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R. P. 59842 IV/12d	Auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe (konjugierte Doppelbindungen) HCl oder schweflige Säure wirken = Sulfinsäure-Verbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe
—	Französ. Patent Nr. 434584	Man behandelt dihalogenierte Paraffine oder monohalogenierte Alkylene oder halogenierte Alkohole mit katalytischen oder halogenwasserstoffentziehenden Stoffen bei erhöhter Temperatur = Diolefine
—	Amerikan. Patent Nr. 1024319.	Monohalogenierte Alkylene (z. B. 3-Brom-2-Methylen-1-Propylen) werden mit einer halogenwasserstoffabspaltenden festen Substanz (Kali) erhitzt = Diolefine (Isoprene).
Parodi, Matthews und Strange	Britisches Patent Nr. 9733/1911	Olefinkohlenwasserstoffe der Formel $>C=C-C-C-$ (H, H) werden zwecks Abscheidung zweier Wasserstoffatome erhitzt = Körper folgender Struktur $>C=C-C=C$
"	Britisches Patent Nr. 6903/1912, französ. Patent Nr. 429235.	Dihalogenierte Paraffine werden zweier Moleküle von Halogenwasserstoff beraubt = Kohlenwasserstoffe mit 2 Äthylenbindungen.
Bergmann und K. W. in Berlin	D. R. Patent Nr. 245411 (29. XII. 10).	Acylierte Oxybenzaldehyde läßt man in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln auf Nitromethan einwirken = Nitrostyrol- und Adylnitrostilbenderivate
Chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering in Berlin	Französ. Patent Nr. 417 8.	Isopentan wird chloriert — (Monoprodukt hergestellt), hierauf erhitzt man das aus dem ersten Produkt erhitzenal bestehende mit Alkoholatalkohol-Lösung auf 180° und leitet den unlöslichen Teil in einer konzentrierten Kochsalzlösung. Die aus der beiden dadurch erhaltenen Fraktionen (51—55°) stellt Trimethylmethylen dar

2. Die synthetische Kautschukherstellung

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Bouchardat, M. G.	Comptes rendus 89 (1879), S. 1884 und (1879) S. 11 Bull. soc. chim. (2) 30 (1878) S. 148, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 12 (1879), S. 904.	Isoprien wird mit verdünnter Säure gekocht = kautschukähnliche Substanz
Wallach	Annalen d. Chemie 238, S. 80	Isoprien (aus Kautschuk) wird in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit dem Licht ausgesetzt = dunkelbraunes Mittel

Digitized by Google

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Renauville E. A. L.	Britisches Patent Nr. 17773/1906.	Terpentin od. Harzterpene werden durch Behandeln mit Schwefel- oder Salpetersäure oder Silicium-tetrachlorid polymerisiert und das polymerisierte, viskose Produkt mit Kaugummiersatzmitteln (Schwefelchlorid, Zinkchlorid, Gerbsäure) behandelt = Kautschuk.
Tilkin	Britisch Patent Nr. 21772/1907; Gummizeitg. 1908/09 S. 181	Synthetisches Isopren mittels Salzsäure polymerisiert = Kautschuk.
Hahgkinson, W. R.	Britisches Patent Nr. 9319/1910.	Erhitzen von Isopren oder solchen enthaltende Gemische mit einem Alkalamid oder Nitrid (Magnesiumnitrid, Bismutnitrid) in Abwesenheit oxydierender Mittel eventuell in Gegenwart eines Bromids oder verdünnend wirkenden Kohlenwasserstoffe = Kautschuk.
Delmann, P. und Coutelle	Annalen d. Chemie 381 (1911).	Synthetisches Isopren wird mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln auf Temperaturen unter 250° C. erwärmt = Kautschuk.
Farben fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R.-Patent Nr. 250698 (12. IX. 09), österr. Patent Nr. 44819, schweizer Patent Nr. 44291, französ. Patent Nr. 419316, britisches Patent Nr. 17734/1910.	Synthetisches Isopren (2 Moleküle) wird mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln auf Temperaturen unter 250° C. erwärmt = Kautschuk.
Harries, C.	Annalen d. Chemie 383 (1911) S. 190	Kondensation zweier Moleküle von Isopren = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld	Französ. Patent Nr. 433322.	Das aus Terpenen gewonnene Isopren wird der Wirkung einer (elektrischen) Entladung ausgesetzt = Kautschuk.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Französ. Patent Nr. 417171, schweizer Patent Nr. 67417.	Isopren wird polymerisiert = Kautschuk.
	Französ. Patent Nr. 431887.	Isopren oder seine Homologen werden mit sauren, organischen oder mit sauerreagierenden Substanzen oder mit Schwefel in ganz geringen Mengen (auf etwa 100) erwärmt = kautschukähnliche Substanz.
	Oesterr. Patent Nr. 63853.	Isopren oder seine Homologen werden unter Zusatz von sehr geringen Mengen Schwefel polymerisiert = kautschukähnliche Substanz.
	Französ. Patent Nr. 440173.	Isopren oder seine Homologen werden in Gegenwart von Sauerstoff abspaltenden oder übertragenden Substanzen erhitzt = kautschukähnliche Substanz.
Chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering in Berlin	Französ. Patent Nr. 433825.	Isopren oder dgl. wird mit einem Anhydrid einer organischen Säure (Essigsäureanhydrid) erhitzt = Kautschuk.
Parkin, W. H. Walmann, C. K., Matthews, F. E. und Strange, E. H.	Britisches Patent Nr. 6957/1910.	Acetylalkohole werden entwässert zu Acetylen, die durch Erhitzen in entglühenden Röhren in Isopren übergeführt werden, das alsdann durch Polymerisation in Kautschuk übergeht.
Matthews, Ph. D. und Strange, E. H.	D. R.-Patent Nr. 249868 (24. X. 11), britischer Patent Nr. 21790/1910, französisch. Patent Nr. 437347, österreich. Patent Nr. 53855.	Man läßt auf Isopren seine Homologen und Derivate, Erythren u. dgl. ein Alkali- oder Erdalkalimetall, ein Hydrid oder eine Legierung solcher zu, in Gegenwart anderer Metalle oder Legierungen einwirken = Kautschuk.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Hinzmann, A.	Französ. Patent Nr. 430658.	Isopren wird mit Ozon oder Sauerstoff behandelt = Kautschuk.
"	Französ. Patent Nr. 439362.	Isopren oder dgl. wird mit Eiweißstoffen (Eiweiß, Pepton, Keratin) gemischt und in Kautschuk übergeführt.
Wallace, W. R.	Britisches Patent Nr. 16299/1909.	Harzterpene (z. B. Isopren) werden mittels Mikroorganismen enthaltenden Kautschuk oder Milchsaft oder der Kulturen daraus gewonnener Bakterien oder Enzyme in kautschukähnliches Material übergeführt.
Black, K. und Martin, G. A.	Britischer Patent Nr. 27398/1909.	Harzterpene (z. B. Isopren) oder Kohlenwasserstoffe (z. B. Isoprit) werden bei Einwirkung von in natürlichem Kautschuk, Gutta-percha, Balata u. dgl. vorkommenden Bakterien unterworfen = Kautschuk.
Blum, J.	Amerikan. Patent Nr. 901470, britisches Patent Nr. 28180/1908, französ. Patent Nr. 395627.	Mit durch Imprägnation von Torf erhältliche, erhitzbare Mengen von Isopren enthaltende Masse wird mit der Verbindung C_6H_5NO oder $C_6H_4(HNO)$ (gewonnen aus Pflanzen der Hülsenfrüchte) und geeigneten Mineralsäuren (Alkali- bezw. Calcium carbonat) behandelt = Preßkautschuk.
"	Schweizer Patent Nr. 16847.	Der aus pflanzenwachshaltigem Torf erhältliche Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{16}$) wird mit einer mittels Kalkhydrat und Natronkalk hergestellten Lösung harzigen Bast Congo Rouge Rubber als Ausscheidung erhaltenen rotgefärbten Stoffes bei Formel $C_{17}H_{14}NO$ gekocht und das hier Produkt nach dem Auskochen mit alkoholhaltigem Wasser längere Zeit sich selbst überlassen = Parakautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld	Britisches Patent Nr. 6546/1911.	Gemische von Isopren und Erythren oder dgl. werden mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln in kautschukähnliche Massen übergeführt.
"	D. R.-Patent Nr. 255623 (30. IX. 09), schweiz. Patent Nr. 52381, österr. Pat. Nr. 52603, brit. Pat. Nr. 15234/1911.	Erythren wird mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln erhitzt = kautschukähnliche Substanz.
"	Deutsche Anmeldg. F. 31437 IV/39b, britisches Patent Nr. 1126/1911, französ. Patent Nr. 434989.	Butadien, seine Homologen und Analogen werden bei Einwirkung der Alkali- oder Erdalkalimetalle ihrer Mischung Legierungen oder Amalgame ausgesetzt = Kautschuk oder Homologe oder Analoge.
"	D. R.-Patent Nr. 248399 (21. III. 1911), britisches Patent Nr. 3174/1911, französ. Patent Nr. 433176.	Butadien (Erythren), seine Homologen und Analogen werden in der Kälte oder Wärme dem Einfluß gewöhnlich für indifferent geltender Substanzen, wie z. B. Stickstoff, Wasserstoff oder Glycerin, Kautschuk oder dgl. ausgesetzt = Kautschuk, seine Homologen und Analogen.
"	D. R.-Patent Nr. 255658 (28. XII. 09), österr. Patent Nr. 19686.	Substanzen vom Typus $>C$ $\|$ $-C$ $\|$ $-C$ $\|$ $>C<$ bei denen die freien Valenzen teils mit Wasserstoff, teils mit Alkylresten abgesättigt sind

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
		(vgl. Ausnahme des Erythrens, Isoprens und der β-γ-Dimethylbutadiene) werden mitunter ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln oder analytisch wirkenden Substanzen erhitzt = nautrichnikohnitinnn Sohitinns.
Cnn 10t Terrrrrr werttnn m. b. H. in Duisburg, Meiderich	D. R.-Patent Nr 248 1 n (21 XI 11)	Eine bei 25° C abgenommene Fraktion des Benzolrohlaufs oder eines ähnlichen, nach bekannten Methoden aus den Kokereigasen erhältlichen Produktes wird nach Entfernung der Schwefelkohlenstoffs mit Natriumalkohol, in Gegenwart von Ammoniak in solcher Menge behandelt, daß diese die zur Überführung der Acetylenkohlenwasserstoffe in ihre Natriumverbindungen erforderliche Menge Alkalimetallüberschuß = kriv nnnnkohnitinhn Sohitinns.
Lilliir... O. in Westminster (Engl)	Britisches Patent Nr 29277/1909	Mesopren wird event. in Gegenwart freier Säure oder einer Säure sehr desserbitsa Kunstrikohn
Fnrhnn-Inhrinnn vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R.-Patent Nr 250 338 (28 XII 09), britisches Patent Nr 23 3/1912, österreich. Patent Nr 60187, schweiz. Patent Nr 53265	β-γ-Dimethylbutadien wird allein oder mit andern ohne Zusatz von Polymerisationsmitteln oder Verdünnungsmitteln erwärmt oder das Polymerisations-Produkt nach Entfernung eines noch unveränderten Ausgangsmaterials oder dimolekularen Produktes in Alkohol auflöslich, in Benzol aber nicht löslich ist = Kunstrinnk.
Bnrhrrrhr Anilin- und Sodafnbrikn in Ludwigshafen a. Rh.	Schweizer Patent Nr 62503	β-γ-Dimethyl-α-γ-butadien wird in Gegenwart einer basisch wirkenden Substanz (Natronlauge) in Gegenwart von Wasser erwärmt = kunstrrhnrtiger Sohitinnn

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Bnrhrrrhn Anilin und Sodafnbrikn in Ludwigshafen a. Rh.	Britisch. Patent Nr 10281/1910, franz. Patent Nr 417718, schweiz. Patent Nr 52115, österreich. Patent Nr 60208.	Dimethylpropenyl wird polymerisiert = Dimethylpropenyl Kunstrinhnh
Raymond, L. in Paris	Schweizer Patent Nr 64 1/11	Man läßt in der Kälte mit von nitrierhaltigen Kautschuk absorbiertem Terpentinöl zuerst sehr verdünnte, dann nach und nach immer konzentriertere und schließlich Schwefeldämpfe von 60° Bé einwirken = künstlicher Kautschuk.
Silbrnrnd O.	Hannoi-Zeitung 23 (1911), S. 1158.	Stickstoffhaltige Substanzen z. B. Akrylsäurenitrilpyrrolin lassen sich zu Pyrrolo-Kunstrinnn polymerisieren
Fnrhrnfnbrikrnn vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	Französ. Patent Nr 127 299	Die nach Patent 238 433 (n 250 338 und der Anmeldung F 29 898 (französische Patente 418 504, 421 155) zu dem französ. Patent Nr 13 051 (Zusatz zu Patent Nr 1192 6) erhältlichen kautschukähnlichen Massen werden vulkanisiert = vulkanisierte Kunstrinnk.
Bndirnhrn Anilin und Sodafnbrikn in Ludwigshafen a. Rh.	Französ. Patent Nr 441 304.	Die aus α,γ-Butadien oder seinen Homologen in Gegenwart von Sauerstoffabspaltender oder übertragender Substanzen erhaltenen kautschukartigen Substanzen werden in für die Vulkanisation des Naturkautschuks üblicher Weise vulkanisiert = vulkanisierte kunstrrhnrtiger Substrnnnn

Die Aufarbeitung von vulkanisiertem Kautschuk.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Bettenhausen

Der Kautschuk, welcher in den verschiedensten Kautschukgegenständen enthalten ist, stellt, nach wenn den Gegenstände selbst entbrannt bei geworden sind, einen verhältnismäßig wertvollen Körper dar. Demgemäß ist man stets bestrebt gewesen, diesen Kautschuk aus dem Altmaterial wiederzugewinnen, bei dem derartigen hohen Stande der Kohkautschukpreise spielt eine solche Ausnutzung der Abfälle natürlich eine wichtige Rolle. Die Vulkanisation kann bekanntlich nicht wieder rückgängig gemacht werden, so daß es zur Zeit noch nicht möglich ist, aus Kautschukgegenständen den Kautschuk in der Beschaffenheit des Rohstoffes zu gewinnen. Hierzu hält man durch gewisse Behandlungen ein Material, das sowohl als brennbarer Zusatz zu frischen Kautschukmassen verwendet werden, oder auch für sich allein zur Fabrikation von Gegenständen dienen kann. Diese Behandlung des verschiedenartigen Altmaterials bezeichnet man als Aufarbeitung im Gegensatz zum Regenerieren[1]), das eventuell erst auf die Aufarbeitung folgt und die Entfernung von Beimengungen, besonders des Schwefels zum Ziel hat. Eine intensive Aufarbeitung muß zur guten Sortierung des Materials (vorsortiert) zunächst und Hart- und Weich-Kautschukstücke zu trennen, dann hinein in sogenannte Abfälle, welche aus Kautschuk bestehen und in Abfällen mit fremden Bestandteilen, z. B. Stoffeinlagen, Metallbeschlägen, Einlagen aus Drahtgewebe usw. zu sondern. Selbstverständlich ist auch für Tränkung auch die Farbe des Materials sowie, soweit wie möglich, auch die Qualität zu sorgen.

Der Hartkautschuk wird zunächst mittels kochen der Natronlauge von anhaftenden Unreinigkeiten befreit, dann gewaschen und getrocknet und endlich fein gemahlen. Hierzu dienen Mühlen und Walzwerke ähnlicher Bauart. Der erhaltene Staub passiert eine elektromagnetische Sortiervorrichtung, welche etwa vorhandene Eisenteilchen zurückhält und gelangt in eine Kammer, durch die ein Luftstrom geblasen wird. Dieser reißt den Staub mit sich fort in einen Niederschlagsraum, wo er sich nach dem spezifischen Gewicht ordnet. Der feine Staub wird ohne weiteres den Hartkautschukmischungen beigemischt.

Ähnlich ist die Verarbeitung der reinen Weichkautschukabfälle. Sie werden mittels Walzen oder besonderer Maschinen (vgl. Kunststoffe 1911, S. 44b und 47) gemahlen und entweder in Form eines Pulvers verwendet, was später noch näher erläutert wird, oder in Lange gewalzt, bis die Kautschukteilchen nebeneinander halten und ein zusammenhängendes Fell bilden, das in der gleichen Weise wie Rohkautschuk bei der Mischung benutzt wird.

[1]) Vgl. Kunststoffe 1911, S. 101 u. 1

Digitized by Google

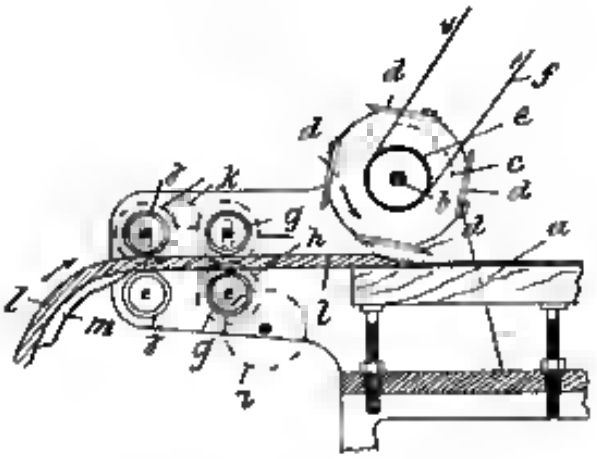


Fig. 1

Wesentlich schwieriger ist die Aufarbeitung der Abfälle, welche Einlagen enthalten, denn diese sind mit dem Kautschuk sehr innig verbunden. Man hat sich deshalb früher vielfach damit begnügt, auch diese Abfälle lediglich zu mahlen, die Verwendung des erhaltenen Kautschuk-Fasergemisches war aber naturgemäß nur eine beschränkte. Liegen die Einlagen derart in dem Gegenstande, daß sie von einer verhältnismäßig starken Kautschukschicht bedeckt werden, dann kann der größte Teil dieses Kautschuks durch Abschneiden gewonnen werden. Hierzu benutzt man mit Vorteil eine Maschine wie Figur 1 zeigt (D. R.-P. Nr. 204962). Ueber einer eisernen Platte a ist ein um Achse b drehbarer Zylinder c gelagert, welcher mit Messern d besetzt ist, deren Schneiden schräg zur Zylinderachse verlaufen. Der Antrieb erfolgt mittels Riemenscheibe e und Riemen f. Vor dem Zylinder c sind Riffelwalzen g angeordnet, die durch Zahnräder h vom Vorgelege i angetrieben werden. Zahnrad k überträgt die Bewegung auf eine weitere Riffelwalze j unter der eine glatte Walze vorgesehen ist. Der Kautschukgegenstand l hat beispielsweise ein Radreifen, wird über einem Horn m in den Walzen j zugeführt, von diesen und den Walzen g erfaßt und unter dem Zylinder c entlang geschoben. Da dieser sehr rasch umläuft, wird der Kautschuk in kleinen Spänen abgeschnitten bis zu einer Tiefe, welche durch Einstellen der Platte a genau geregelt werden kann.

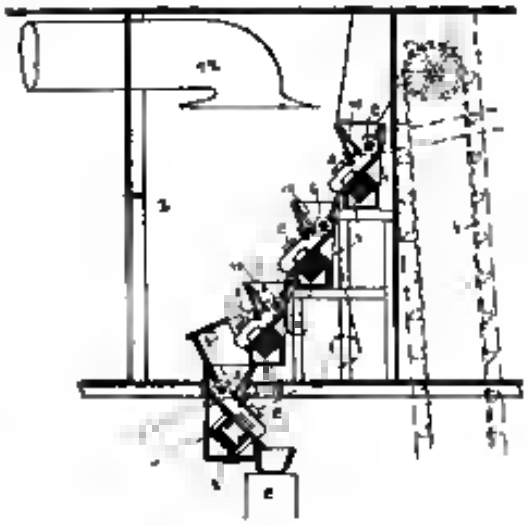


Fig. 2

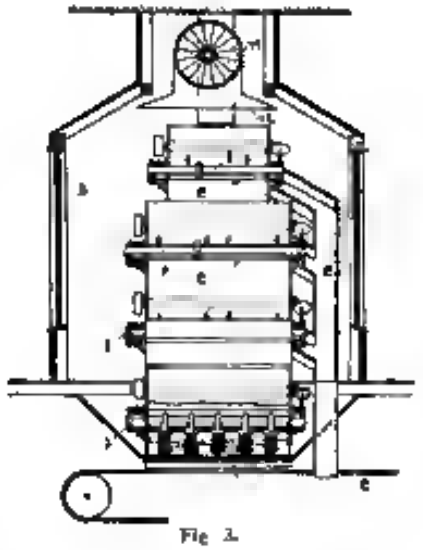


Fig. 3.

Die Aufarbeitung von Kautschuk mit Gewebeeinlagen erfolgt im wesentlichen nach zwei Methoden. Bei der ersten, der älteren, wird das Material gemahlen, hierauf in ein Säurebad gegeben, welches die Fasern zerstört, dann durch Auswaschen von den Faserrückständen befreit und getrocknet. Das zweite, neuere Verfahren ist ein rein mechanisches, die Abfälle werden mittels besonderer Maschinen zerkleinert, und sodann einer mechanischen Sichtung in reinen Kautschuk und Fasern unterworfen. Behufs chemischer Zerstörung der Fasern werden die Abfälle mittels Walzen gemahlen. Meist wendet man einen Satz von mehreren Walzwerken an, denen das Gut hintereinander eingeleitet wird. Hierzu dienen Fördervorrichtungen, welche den Kautschuk so weit er durch ein Sieb hindurchfällt, weiter befördern, während das auf dem Sieb verbleibende Material wieder zur Walze zurückgeleitet wird. Das gemahlene Gut passiert sodann Magnete, welche vielfach in einer Trommel oder unter einem Förderbande angeordnet sind. Eine Magnetanlage von Johnson (Brit. Pat. Nr. 20289 v. J. 1889) zeigen die Figuren 3 und 3. Mehrere Terrassen 1 mit Magneten 2 sind übereinander in einer Kammer 3 vorgesehen. Der Kautschuk wird mittels eines Elevators 4 auf die oberste Terrasse geschüttet und gelangt von dieser auf die zweite und so fort, bis er auf das Förderband 5 fällt, das ihn zum Speicher befördert. Flügelwalzen 6 führen das Material zu, während an endlosen Riemen 7 sitzende Schaber 8 die Eisenteile von den Magneten in seitliche Kanäle 9 streifen. Durch einstellbare Führungen 10 wird der Strom des Materials geregelt, mittels eines Ventilators 11 im Rohr 12 werden Faserteilchen und Staub abgesaugt.

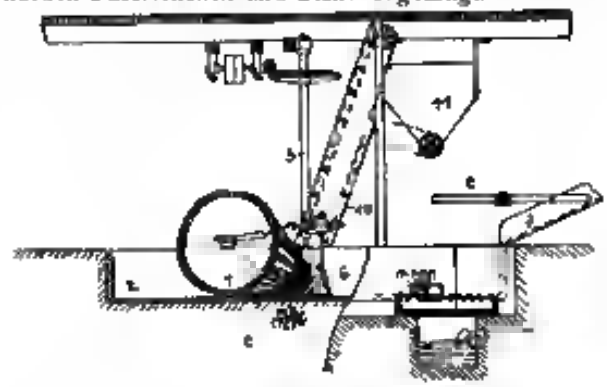


Fig. 4.

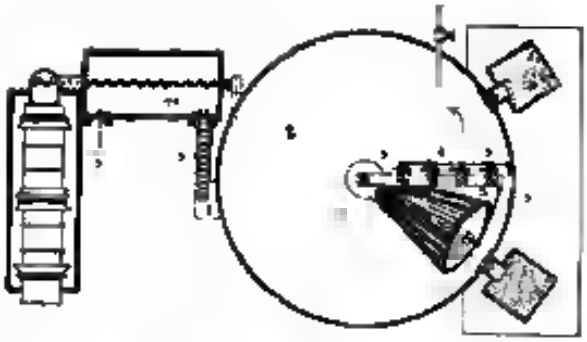


Fig. 3

Die Säurebehandlung erfolgt in Trögen, die mit Blei ausgekleidet sind, die Schwefelsäure wird entweder indirekt erhitzt oder durch eingeleiteten Dampf, welcher gleichzeitig zum Durchröhren der Masse dient.

Für den Ausmaschen sind besondere Waschvorrichtungen geschaffen worden, von denen eine Ausführungsform in den Figuren 4 und 5 ersichtlich ist. Ein hegelförmiger Waschkörper 1, der mit Holzleisten belegt ist, ruht in einem kreisförmigen Becken 2. Das eine Ende des Körpers 1 ist mit der vertikalen Welle 3, das andere durch einen Arm 4 mit einem Balken 5 verbunden. Wird die Welle 3 in Umdrehung versetzt, dann führt demgemäß der Waschkörper in dem Becken in Richtung des Pfeiles in Fig. 5 um, er liegt hierbei auf dem Boden des Beckens auf. An dem Balken 5 sind Schaber 6 angeordnet, die mittels Schnecken und Scheerkeilräder in beliebigem Winkel zum Balken 5 eingestellt werden können. Der Kautschuk gelangt aus dem Sammelbehälter durch die Rinne 7 in das Becken 2, während aus Rohr 8 Wasser zugeleitet wird, und wird durch den umlaufenden Waschkörper 1 energisch geknetet und gequetscht. Hierbei werden sowohl Faserreste als auch enthaftende Säurereste entfernt. Nach gehöriger Auswaschung wird die Masse durch Schrägstellen des Schabers 6 zum Rande des Beckens geschoben in eine Vertiefung 9 hinein, aus der sie am Elevator 10 in einen Behälter 11 befördert. Eine andere Waschvorrichtung von Kaumann (amerik. Patent Nr. 895770) besteht aus einem Troge, dessen Boden von einem halbzylindrischen Siebe gebildet wird. Eine schmale Welle trägt eine Anzahl von Armen, die am Ende mit Kautschukrührhebern ausgerüstet sind, welche bei der Hebung der Welle auf den Siebboden aufschlagen. Nach dem Füllen des Kauterhuke wird der Trog mit Wasser gefüllt, das beständig auffließt. Die Arme rühren die Masse gut durcheinander und pressen sie gegen den Siebboden, so daß das Material verhältnismäßig schnell gut gummiert wird.

Wenn auch schon bei dem Waschen die Rückstände der Fasern entfernt werden sollen, so verwendet Johnson hierzu noch eine besondere Vorrichtung (Fig. 6 und 7). Eine an beiden Enden offene Siebtrommel 1 ist in einem Bassin 2 auf Böcken 3 schräg gelagert und wird durch den Antrieb 4 (Fig. 7) in Umdrehung versetzt. Der Kautschuk fällt aus dem Trichter 5 am oberen Ende

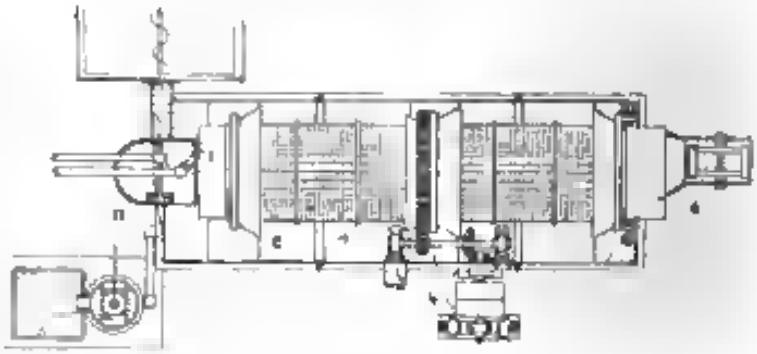


Fig. 7

in die Trommel und wird hier durch einen aus Rohren austretenden kräftigen Strahl kalten Wassers gegen die Trommelwandung geschleudert. Während das Wasser mit den mitgerissenen Faserresten in das Bassin 2 fließt, wird der Kautschuk durch Längsrippen 7 wieder in die Höhe gehoben, fällt sodann herab und gelangt demgemäß allmählich an das untere Trommelende. Da das Waschwasser die Trommel nicht bis zum äußeren Ende

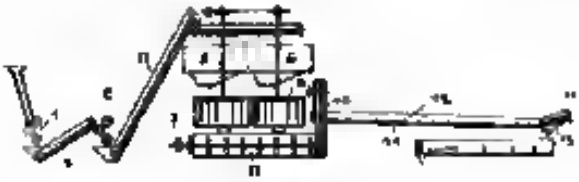


Fig. 8.

durchfließt, vielmehr schon vorher durch die Löcher in der Trommelwandung austritt, findet am unteren Ende ein Trocknen des Kautschuks statt, so daß dieser nahezu trocken in den Elevator 8 fällt.

Eine Rohkautschukanlage wird in von Johnson in Fig. 8 schematisch dargestellt (Clerk, amerikan. Patent Nr. 890498). 1 und 2 sind die Mahlwalzenwerke, 3 und 4 Elevatoren, 5 und 6 Sammelbehälter, 7 und 8 zwei Säurekonbot mit Rührwerken. Der Waschtrog 9 enthält eine Welle mit Rührschaufeln, von ihm fördert ein Becherwerk 10 das gewaschene Material in einen Schlammkasten 11, wo die schwereren Fremdkörper zu Boden sinken, während der Kautschuk über die Zwischenwende 12 hinfort auf ein Sieb 13 gelangt und von dort durch

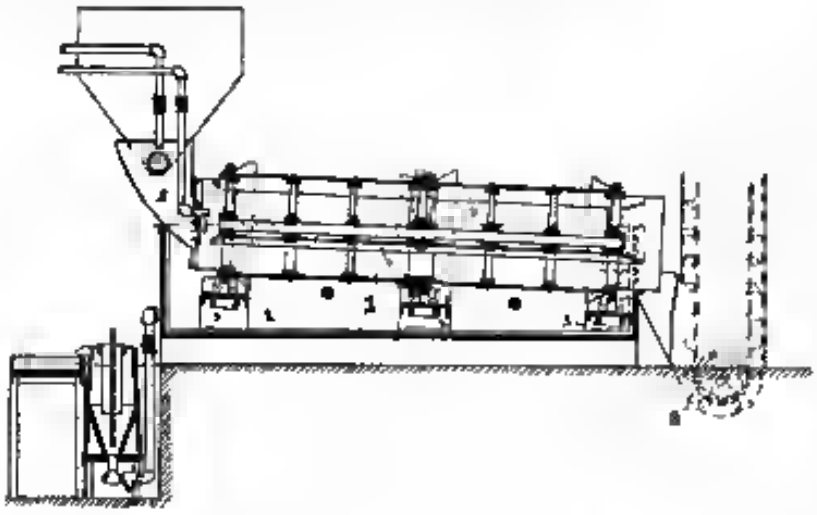


Fig. 6.

eine Fördervorrichtung 14 entfernt wird (vgl. amerik. Patent Nr. 890497).

Wenn auch das Ergebnis des Säureverfahrens im allgemeinen befriedigend ist, so sind seine Kosten wegen der Anwendung von Säure und des infolge hiervon nötigen Waschens und Trocknens des Materials ziemlich erhebliche. Man hat daher vielfach versucht, eine Aufbereitung auf trockenem Wege zu bewirken. Es ist das Verdienst von Hermann Pentcher, das erste brauchbare Verfahren der mechanischen Aufbereitung gefunden zu haben.

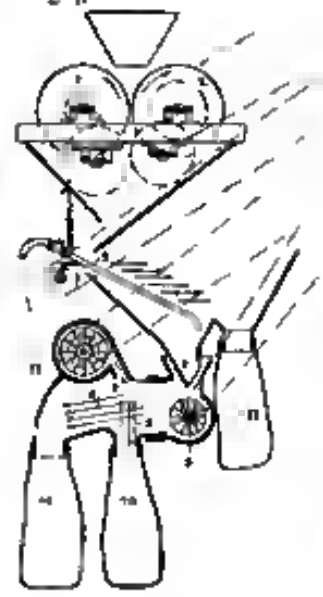


Fig. 9.

Bei diesem wird entsprechend dem in Fig. 9 wiedergegebenen Schema (D. R.-P. Nr. 157635) der Kautschuk durch Walzen 1, 2 mit reibeisenartiger Mantelfläche zerkleinert und fällt dann auf einen geneigten Schüttelrost 3, welcher aus einer Anzahl parallel nebeneinander angeordneter Röhre besteht, die an der Rostoberfläche Löcher besitzen. Durch dieses Rohrsystem wird Druckluft geleitet, welche in einer großen Zahl von Strömen aus den Löchern der Röhre austritt, die leichten Faserteilchen fortreißt und sie zum Behälter 12 hinführt, wo sie sich ansammeln. Die durch den Rost hindurchfallenden oder an ihm entlang gleitenden schwereren Teilchen (Kautschuk und Metallteile) gelangen in einen Trichter 4 und aus diesem auf ein Schleuderrad 5, welches sie in Richtung der Pfeile 6 durch eine Kammer 7 wirft. Die Wurfbahn des Schleuderrades 5 kreuzt nun von dem Gebläse 8 erzeugten Luftstrom, der die leichten Teile (den Kautschuk) von den schweren (Metall) in Richtung der Pfeile 9 ablenkt und in einen Behälter 10 befördert, während die Metallteile bis zum Ende der Kammer 7 fliegen und in den Behälter 11 fallen. Diese Sichtvorrichtung arbeitete zwar zufriedenstellend, indessen zeigte es sich, daß nicht selten an den Kautschukstücken noch Faserteilchen haften, weil bei dem Zerschlagen mittels Walzen auf das Material ein Druck ausgeübt wird, der ein Eindrücken von Fasern in den Kautschuk bewirkt. Außerdem ist eine weitgehende Zerkleinerung des Materials nicht vorteilhaft, denn es entsteht hierbei viel Staub, mit dem eine nicht unwesentliche Kautschukmenge verloren geht, weiter sind die erhaltenen kurzen Fasern wenig verwendbar und schließlich ist auch der Kraftbedarf unnötig hoch. Diese Unbilden werden durch die Maschine gemäß Fig. 10 vermieden (D. R.-P. 174083). Auf einer gemeinsamen Welle sind in verschiedenen Ebenen mehrere Arme d angordnet, welche am Ende mit Spitzen oder Zacken b besetzt sind. Dieses Armkreuz dreht sich in einem zylindrischen Gehäuse, dessen oberer Teil e mit einem Belag e mit Spitzen oder Zacken ausgekleidet ist, während der untere Teil von Stäben f gebildet wird, die im Querschnitt dreieckig an den Längsflächen raspelartig ausgebildet sind und zwischen den Spitzen b und dem Gehäuse ist ein bestimmter Zwischenraum vorhanden. Der Kautschuk wird durch eine seitliche Öffnung eingefüllt, von den schnell umlaufenden Armen erfaßt und zwischen den Zacken oder Spitzen des Gehäuses und der Arme

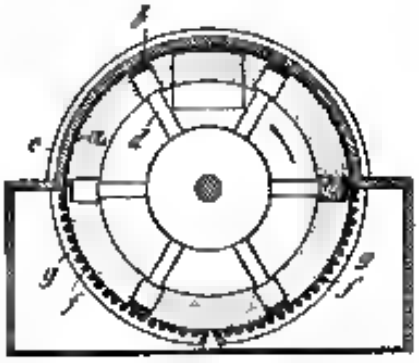


Fig. 10.

ohne Feinzerkleinerung zerrissen. Die Fasern bleiben hierbei an den Spitzen hängen und werden von dem Kautschuk losgerissen. Dieser fällt zwischen den Stäben f hindurch zusammen mit den von den Spitzen abgestreiften Fasern. Die Trennung beider Stoffe erfolgt sodann nach dem erläuterten Pentcherschen Verfahren.

Auch M. F. Willrenne (amerik. Pat. Nr. 808133) benutzt zum Zerkleinern des Kautschuks ein Schlagrad 1 (Fig. 11), das in einem Gehäuse 2, welches innen mit scharfkantigen Stäben 3 ausgekleidet ist, mit großer Geschwindigkeit rotiert. Zur Zuführung des Materials dienen Scheiben 4 im Behälter 5 und zwei Walzen 6 und 7. Die obere von beiden ist in Gleitlagern drehbar und kann demgemäß, wenn ein sehr großes Stück oder ein Fremdkörper zwischen die Walzen gelangt, angehoben werden. Hierbei wird durch Hebel 8, welche mit den oberen Walzenlagern in Verbindung stehen, der Antrieb der Materialförderung ausgerückt. Das ähnlich wie in der Maschine von Pentcher zerrissene Material fällt zwischen den unteren Stäben 3 hindurch, während nun Exhaustor 9 Fasern und Staub absaugt.

Die Gesamteinrichtung einer Aufbereitungsanlage nach Pentcher (deutsch. Pat. 33043, brit. Pat. 4002 A. v. J. 1906, amerik. Pat. 816735 und französ. Pat. 363 644) ist in Fig. 12 veranschaulicht. Die Zerreißmaschine 1 ist ohne auf einem Kamm 2 angeordnet, in der sich die Sichtemrichtungen befinden. Das zerkleinerte Material fällt auf ein schräg liegendes Schüttelsieb 3, unter welchem der Röhrenrost 4 befestigt ist, aus diesen Löchern die durch Rohr 5 zugeleitete Druckluft ausströmt. Die leichten Fasern und Staub werden demgemäß hochgeworfen und gelangen an der Oberseite des Siebes 3 entlang durch Öffnung 6 hindurch in eine Sammelkammer, während die schweren Teile (Kautschuk, Metallteile und grobe Fasern) durch das Sieb 3 auf den Boden 7 fallen, von wo sie die an dem endlosen Riemen 8 befindlichen Schaufeln 9 in einen Schacht 10 schieben. Durch diesen Schacht strömt horizontal ein Luftstrom, welcher von dem Exhaustor 11 angesaugt wird und mittels der vor der Öffnung 12 vorgesehenen Stellklappen 13 geregelt werden kann. Dieser Strom führt

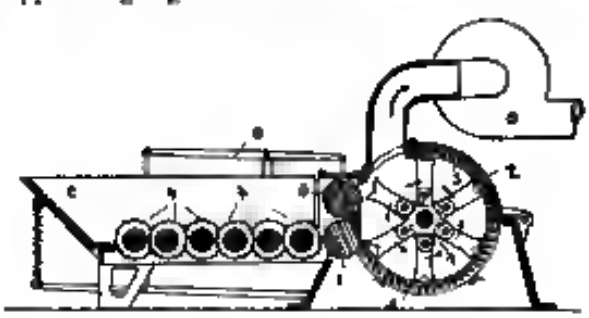


Fig. 11.

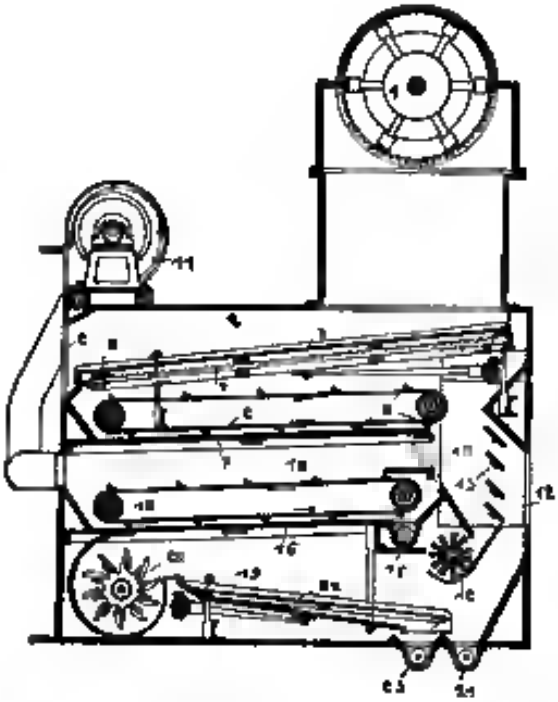


Fig. 12

die leichten Teile in eine Kammer 14, wo diese nochmals in Fasern, welche zum Exhaustor gelangen und in Kautschuk geschieden werden, die auf den Boden 15 fällt und durch die ihm dieserm vorgesehene Fördervorrichtung 16 zu einer Schnecke 17 gebracht wird. Die Schnecke steht mit einem Elevator in Verbindung, der das Material hochhebt in einer zweiten Schnecke, welche es wieder auf das Sieb 3 fördert. Am unteren Ende des Schachtes 10 ist eine Bürstenwalze 18 angeordnet, welche die durch den Schacht hindurchfallenden schweren Teilchen (Kautschuk und Metallteile) horizontal in den Raum 19 wirft. Ein am gegenüberliegenden Ende des Raumes 19 befindlicher Ventilator 20 erzeugt einen Luftstrom, der der Wurfrichtung der Walze 18 entgegengesetzt ist. Hierdurch werden die leichteren Teile (der Kautschuk) zurückgeworfen und gelangen in einen Behälter 21, während die Metallteile auf das Schüttelsieb 22 fallen, von wo aus in den Behälter 23 gleiten. Es werden demgemäß getrennt erhalten verhältnismäßig lange Fasern Kautschuk und Metallteile.

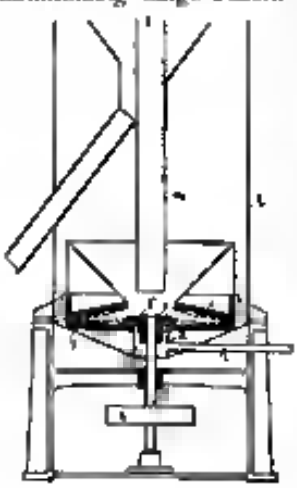


Fig. 13.

Da sich der Kautschuk bei der Verarbeitung in der Zerreißmaschine erheblich erwärmt, ordnet Grummel (D. R.-P. Nr. 198155, brit. Pat. 25091 v. J. 1907 und amerik. Pat. 964244) in dem Maschinengehäuse Kammern an, durch welche Kühlwasser fließt. Diese wechseln ab mit Kammern, die einen Stehrost tragen und zur Abführung des zerkleinerten Materials dienen. Bei der Maschine von Müller (D. R.-Patent Nr. 244784) Figur 13 wird zum gleichen Zweck das Mahlgut mittels gekühlter Druckluft gegen scharfe Bürstenreihen gepreßt. Diese Bürsten g sitzen sowohl auf dem feststehenden Mahlkörper e als auch auf dem mit seiner Nabe b von der Welle a getragenen Körper c. Die Druckluft strömt durch Rohr r in eine zentrale Kammer k und von dort durch Aussparungen d unter dem Kegel f zwischen den Mahlkörper und rührt den durch Rohr m herabfallenden Kautschuk durch die Bürsten g hindurch. Die Trennung der verschiedenen Bestandteile des Mahlgutes erfolgt in einem Separator l.

Wie bereits erwähnt wurde, wird der Kautschuk nach der Aufbereitung entweder zu Fellen ausgewalzt und frischen Massen beigemengt, oder durch besondere chemische Behandlung regeneriert, oder endlich in Pulverform unmittelbar ohne irgend welche Zusätze zur Herstellung von Gegenständen benutzt. Die letztgenannte Methode ist in den letzten Jahren, vor allem in England, in erheblichem Umfange angewendet worden und sind zahlreiche besondere Maschinen hierfür im Gebrauch. Es ist demgemäß eine nähere Erläuterung dieser Methode am Platze. Das Verfahren besteht im allgemeinen darin, daß der zerkleinerte Kautschuk in einer Form gepreßt und erhitzt wird. Temperatur, Pressung und Zeit werden verschieden angegeben, ebenso weichen die Angaben hinsichtlich der Anwendung von Druck, Heizung oder Abkühlung von einander ab, auch der Grad der Zerkleinerung spielt eine Rolle. Diese Unterschiede sind ohne weiteres durch die Verschiedenartigkeit des verarbeiteten Materials zu erklären, denn Kautschukabfälle können, selbst wenn der Wert der gleiche ist, in ihrer Zusammensetzung ungemein verschieden sein und erfordern demgemäß eine abgeänderte Behandlung.

Von der Kenavedine (brit. Pat. 7795 v. J. 1904, vgl. auch Roux, D. R.-P. 166639) preßt der Mineral in Formen, die auf 150—200° C erhitzt sind. Der Druck beträgt 100—500 Atm. Bei Hartkautschuk dauert die Pressung 1—2 Minuten, bei Weichkautschuk 2—20 Min. Im ersten Falle empfiehlt sich ein Zusatz von 1—10% Schwefel, im zweiten von 1—5%. Die Société Michelin & Co. (brit. Pat. 5485 v. J. 1906) verarbeitet das Kautschukpulver ohne irgendwelche Zusätze. Es wird in Formen 10—15 Minuten auf 100—160° C erhitzt und einem Druck von 80—350 Atm. unterworfen. Am geeignetsten erscheinen 140° C und 250—350 Atm. Druck. Da das Material in ungepreßtem Zustande einen wesentlich größeren Raum einnimmt als gepreßt, die Volumina verhalten sich etwa wie 5 zu 1, müssen Formen verwendet werden, welche eine entsprechende Bewegung der Formteile gegeneinander gestatten. Solche sind in der genannten Patentschrift dargestellt. Grice (brit. Pat. 12454 v. J. 1906) legt besonderen Wert auf kaltes Vorpressen auf etwa 80—165 Atm., damit die zwischen den Teilchen vorhandene Luft entfernt wird. Hierauf folgt eine Erhitzung auf 204—215° C während 20 Minuten bis 1½ Stunden und sodann das Abkühlen der Formen unter Druck. Fein pulverisierte Massen sollen die besten Resultate ergeben, indessen ist auch eine Umformung größerer Stücke möglich, die man aber nur auf 182—204° erhitzt. Im Gegensatz hierzu verwendet Immisch (brit. Pat. 28365 v. J. 1907 und D. R. P. 226158) den Kautschuk in Form von Drehspänen, weil diese eine bessere Entfernung der enthaltenen Luft ermöglichen sollen. Die Masse wird kalt unter einem Druck von 600 Atm. gepreßt und sodann auf 205—227° C erhitzt. Bei stärkeren Gegenständen empfiehlt es sich, die Masse nur auf etwa 140° C zu erhitzen, dann abzukühlen, nochmals zu pressen und zu erhitzen und wieder abkühlen und erst nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung die endgültige Erhitzung vorzunehmen. Auch der Zusatz eines flüchtigen Oeles, z. B. 0,1% Rüböl, soll die Entfernung der in der Masse befindlichen Luft begünstigen (brit. Pat. 3659

v. J. 1908). Zum gleichen Zweck empfiehlt Hyett und Pinn (brit. Pat. 13599 v. J. 1908) die Formen mit einem Luftrohr zu versehen und während der Pressung die Luft mittels einer Pumpe abzusaugen. Da die abwechselnde Behandlung einmal kalten und warmen Pressen unbequem ist, prüft Gore (brit. Pat. 18174 v. J. 1910) von vornherein mittels einer Heißpresse. Damit jedoch der Kautschuk erst kalt gepreßt wird, ordnet er zwischen dem Kautschuk und der Presse Platten aus Papier oder Blech an, so daß die Hitze erst nach einer gewissen Zeit, während der die Luftauspressung erfolgt, auf den Kautschuk übertragen wird.

Abgesehen von den Formen, welche zur Herstellung einzelner Gegenstände dienen, werden mancherlei besondere Maschinen zur ununterbrochenen Fabrikation von Schläuchen, Strängen, Platten usw. benutzt. Nach Rose (D. R.-P. 190266, österr. Pat. 26473, brit. Pat. 16389 v. J. 1905, franz. Pat. 350113) wird der Kautschuk mittels einer Kolbens, der in einem Zylinder verschoben wird, durch ein langes rohrförmiges Mundstück hindurchgepreßt, das zweiteilig einen Dorn enthält und an den Preßzylinder angeschlossen ist. Dieses Mundstück ist zweiteilig der Zylinders von einer Heizvorrichtung umgeben und nach dem Ende zu von einer Kühlvorrichtung. Zwischen beiden ist eine Einrichtung zum Einspritzen einer Schmiermittels vorgesehen. Der Kautschuk wird demgemäß gepreßt, erhitzt und abgekühlt, so daß der geformte Gegenstand völlig fertig die Maschine verläßt.

An Stelle eines Preßkolbens wendet Gore (brit. Pat. 15818 v. J. 1907, amerik. Pat. 1002667, schwed. Pat. 25940 und franz. Pat. 392064, auch D. R. P. 233001 und österr. Pat. 48054) die bei Schleuchpressen übliche Preßschnecke an, das Mundstück wird ebenfalls erhitzt und gekühlt. Damit die eingepreßte Luft gut entweichen kann, ist der Preßzylinder mit mehreren feinen Querbohrungen versehen. Das Lückenprofil der Schnecken ist zweckmäßig dem Querschnitt des herzustellenden Gegenstandes gleich oder nähert sich diesem nach dem Auslaufende hin immer mehr, so daß die Formung schon in dem Preßzylinder beginnt.

Zur Herstellung von Platten dient die in Fig. 14 dargestellte eigenartige Maschine von Gore (D. R. P. 222380, brit. Pat. 3112 v. J. 1908, amerik. Pat. 986162, Schweiz. Pat. 47012 und franz. Pat. 399192). Zwei endlose Bänder c und d sind um zwei mit Flanschen versehene Trommeln e und b geführt, das Band e umgibt die Kettenrollen e. Das Kautschukpulver wird zwischen die Bänder e und d gebracht, von diesen mitgenommen um die Trommel b geführt und hierbei stark gepreßt. Sodann gelangt es zur Trommel a, welche von einem Gehäuse o umgeben ist, der mittels Gebläses oder dergleichen geheizt wird. Die nunmehr fertige Platte passiert eine Kühlvorrichtung q und wird auf eine Rolle aufgewickelt. Man kann zwischen die Bänder eine Einlage mit einlaufen lassen und Muster durch Verwendung entsprechend ausgebildeter Bänder erhalten.

Bei neueren Maschinen ist Gore ebenfalls zu Benutzung eines Preßkolbens übergegangen (brit. Patent 19283 v. J. 1909, franz. Pat. 419558 und Schweiz. Pat. 52938, auch D. R.-P. 235573). Eine solche zeigt Fig. 15. Der Kolben 4, welcher mittels einer Kurbelantriebes hin und her bewegt wird, arbeitet innerhalb einer Kammer 2, in welcher der Kautschuk durch Trichter 3 eingeschüttet wird. Der Kolbenhub ist so bemessen, daß das vordere Kolbenende bei jeder Vorwärtsbewegung so die an der Kammer 2 befestigte Form 1 hineinragt. Da es eine ganze in die Form passende Platte fällt, wird bei jedem Vorwärtshube ein gewisses Quantum Kautschuk in die Form gepreßt und der gesamte bereits vorhandene Formenhalt um ein entsprechendes Stück vorgeschoben. In dieser Weise wird das Material stark gepreßt und allmählich durch die Heizkammer 5 hindurch bewegt, bis es am Ende h als fertiger Strang hervortritt. Der Kolben kann auch an beiden Enden mit Formplatten versehen sein und mit zwei Kammern und Formen zusammenarbeiten. Zur Herstellung von einzelnen Gegenstände wird auch jeder Rückwärtsbewegung des Kolbens 3 (Fig. 16) von einem Magazin 5 eine lose Formplatte 4 vor den Kolben gebracht, wo sie von Leisten h in der richtigen Stellung gehalten wird. Diese Platte wird bei der nächsten Vorwärtsbewegung des Kolbens zusammen mit dem vor ihr liegenden ein Schacht 1 herabfallenden Kautschuk in die Form 2 gesenkt, so daß sich diese mit einzelnen durch Metallplatten getrennten Kautschukkörpern füllt, die in den bekannten Weise behandelt werden.

Der soeben beschriebenen Maschine ähnlich ist die von Lewes-Wittewienge (brit. Patent 25308 v. J. 1910 und Franz. Pat. 423965), die ist in Fig. 17 veranschaulicht. Der vertikale Preßzylinder 1 ist mit einem Fülltrichter 2 versehen und steht durch Rohr 3 mit einem Erhitzer 4 in einem Oelbade 5 in Verbindung. An den Erhitzer schließt sich ein Rohr 6 an, das zum Mundstück 7 führt. Der Kautschuk wird durch den Kolben 8 komprimiert, welcher mittels des Druckwasserkolbens 9 bewegt wird.

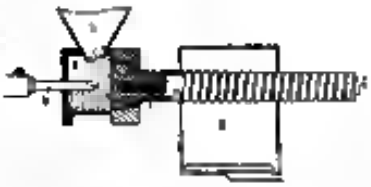


Fig. 15.

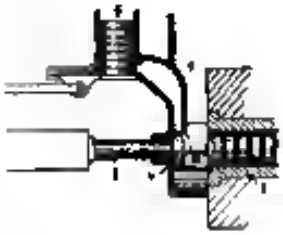


Fig. 16.

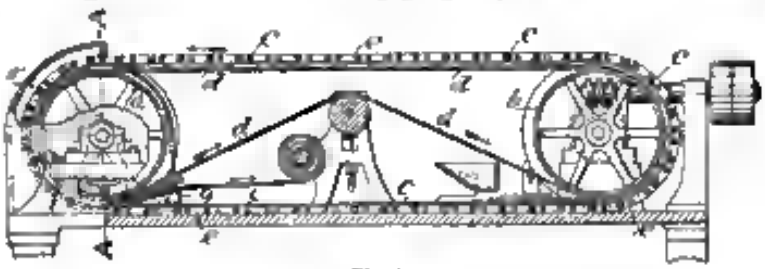


Fig. 1

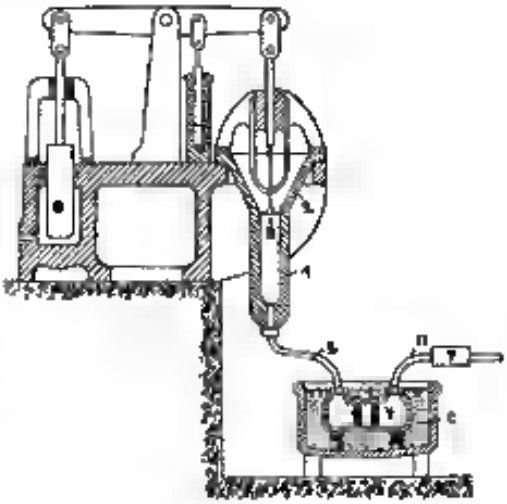


Fig. 17

Erwähnt sei schließlich noch die Vorrichtung von Esat (brit. Pat. 5349 v. J. 1911), bei welcher der Kautschuk durch einen geheizten Trichter hindurch der Preßkammer zugeführt wird, um die sich in der bekannten Weise die Form anschließt. Der Trichter enthält eine Rohrvorrichtung, so daß der Kautschuk gut vorgewärmt wird.

Ebenso wie mit der Plattenmaschine von Gare (Fig. 14) durch Einmischenlassen von Geweben oder dergleichen Gegenstände mit Einlagen hergestellt werden können, ist dies auch mit dem Strangpressen möglich. Esat (brit. Pat. 5351 v. J. 1911) ordnet hierzu unterhalb der Form eine Stoffrolle an, von der ein Streifen durch einen Schlitz in die Form geführt und in dieser von dem Kautschuk mitgenommen wird. Hierbei findet eine starke Pressung zwischen Kautschuk und Gewebe statt, so daß beide fest aneinander haften. Auch Gare hat bei seiner Presse (Fig. 15) eine entsprechende Einrichtung vorgesehen (brit. Pat. 8208 v. J. 1911). Das Gewebe wird entweder durch einen Schlitz im Preßkolben und eine feste Führung in der Form zugeführt oder über eine am Ende der Form stehende Rolle. Durch Teilung der Form am vorderen Ende mittels einer festen Platte dem entsprechenden Ausbildung des Preßkolbens und Anordnung von zwei Füllrichtern ist die gleichzeitige Verarbeitung von zwei verschiedenen Massen möglich. Es können also auch Gegenstände geformt werden, die zum Teil aus Hart- und aus Weichkautschuk bestehen (z. B. Radreifen). In der letztgenannten Patentschrift ist eine solche Einrichtung angegeben.

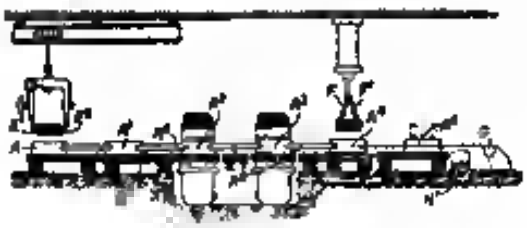


Fig. 16.

Ein kontinuierliches Arbeiten mittelst einzelner Formen ermöglicht die Einrichtung gemäß Fig. 16 (D. R. P. 244971, Int. Pat. 52000, amerik. Pat. 1009504, brit. Pat. 25307 v. J. 1910 und franz. Pat. 421966). Eine Reihe von Formen A bis A^n ist durch Zugstangen A^1 miteinander verbunden und wird schrittweise über Tische B und zwei Pressen bewegt. Die Form A wird gefüllt und durch den von den Klammern E^n E^1 gehaltenen Deckel verschlossen. Sie wird sodann durch Verschiebung der ganzen Reihe mittels der Winde G auf den zweiten Tisch befördert, der geheizt ist, gelangt in derselben Weise auf erstere Presse, in der die Pressung unter gleichzeitiger Erhitzung erfolgt und hierauf zur zweiten Presse, in der das Material unter Druck gekühlt wird. An der Stelle der Form A^4 findet das Abheben des Deckels mittels der Greifer E, F^1 statt, worauf Form und Deckel nach Entfernung der Stangen A^1 auf dem Wagen H zum ersten Tisch zurückbefördert werden, so daß nach Entleerung und Reinigung der Form der Arbeitsvorgang von neuem beginnt.

Referate.

Dr. Max Dutpy: Das Thurmannsche Verdünnungsverfahren. (Zeitschr. f. d. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen. 7. Jahrgang, Nr. 12, Seite 337.)

Obwohl das Verfahren schon über 6 Jahre bekannt ist, hat es in keiner Weise die Verbreitung gefunden, die man ihm nach den von den Erfindern angegebenen Vorteilen mit Recht prophezeite. So ist in E. in Deutschland in seinem einzigen Fall an das Topfsystem oder gar das Nitrieren in Zentrifugen durch das Thurmann-Verfahren ersetzt worden. Dann legt, wie Verfasser darlegt, in folgenden Ursachen, die es allerdings mehr als begreiflich erscheinen lassen, daß die „alteren" Verfahren ihren Platz so leicht behaupten. Die Erfinder rühmen ihrem Verfahren folgende Vorteile gegenüber Topf- und Nitrierzentrifugennitrierung nach: 1. Beständiges Säuredurchspülen treten fast gar nicht auf. 2. Brand von Töpfen und Abdichtungen an Zentrifugen ausgeschlossen, da nur Pfannen verwendet werden. Zerstörungen des Nitriergutes in den Pfannen kommen nicht vor, wie dies mit den Töpfen und Zentrifugen der Fall ist. 3. Die Apparatur ist ungemein einfach. Jede Maschinerie fällt fort. Die Zahl der mit Säure in Berührung kommenden Teile ist äußerst gering, daher geringer Verschleiß und wenig Reparaturen. 4. Der Verbrauch an Säure ist ganz enorm, derselbe nur 11% konzentrierter Säure (auf Gewicht) dargestellter Nitrocellulose berechnet, oder wie andere Angaben in der Literatur lauten, 0,4% Säureverbrauch auf Gesamtnitriergewicht betragen. 5. Die Vorwaschung erfordert viel weniger Wasser. 6. Große Ersparnis an Arbeitskräften. 7. Hygienisches Arbeiten und geringere Verunreinigung des Wasserlaufs durch Abfallsäure. Die in all diesen Punkten angeführten Vorteile kann Verfasser (bis auf Punkt 4) nach seinen Erfahrungen in der Praxis nicht nur nicht bestätigen, sondern er findet und belegt dies mit entsprechenden Daten, daß das direkte Gegenteil der Fall ist. Speziell interessant sind die Ausführungen über den Stickstoffverbrauch. Die Praxis mahnt der Rundschau-Punkt ist. An Hand von Daten, welche die Erfinder und später Chemiker die mit dem Thurmannverfahren nitrierten, bekanntgegeben haben, zeigt er uns den wirklichen Säureverbrauch. Um die überaus günstigen Resultate zu widerlegen, berechnet er nicht erst die Resultate aus seiner Praxis nachführen, er rechnet lediglich die angegebenen Analysendaten in logischer Weise um. So kommt er zum Schluß, daß der Gesamtsäureverbrauch ca. 6—7% beträgt, während bei Nitrierzentrifugen mehrfach als die Hälfte hiervon verloren geht. Betreffs Gefährlichkeit und Abschleifen der Apparate etc. gibt Verfasser Daten aus seiner Praxis, die keinen Zweifel darüber lassen, daß das Thurmannverfahren in keiner Weise mit dem deutschen Nitriersystem in Nitrierzentrifugen sich vergleichen läßt. Zersetzungen kommen infolge von Mischung von Säure und Wasser ziemlich häufig vor und haben in den meisten Fällen schon schwerwiegendere Folgen als Zersetzungen in Töpfen oder Zentrifugen. Die Beständigkeit durch Säuredurchspülen viel erhöhter einbei Zentrifugen. An Arbeitskräften wird aber dem Doppelte angegeben. Die Abwässer sind, da sehr Säure verloren geht, noch säurereicher. — Dazu kommt noch, daß bestimmte Nitrocellulosen gar nicht dargestellt werden können. Zum Schluß werden noch die neueren Ausführungen in Nitrierzentrifugen erwähnt. Das frühere Halslager, das sich verhältnismäßig rasch abnutzte, ist durch ein doppelter Kugellager ersetzt. Die Schmiervorrichtung, die sich bei umhülsigen Arbeiten verstopfte, fällt ganz weg. Der Antrieb erfolgt neuerdings stets mittels Wasser, ähnlich dem Bremsen. Die Transmissionsanlage sowie die Riemen fallen daher fort, an deren Stelle die Druckwasserleitung tritt. Der Betrieb ist dadurch äußerst vereinfacht. -y

Bücher-Besprechungen.

Rubber Trade Directory of the World. 1912. Published by The India Rubber Publishing Co., Newyork. Price $3.— (geb.).

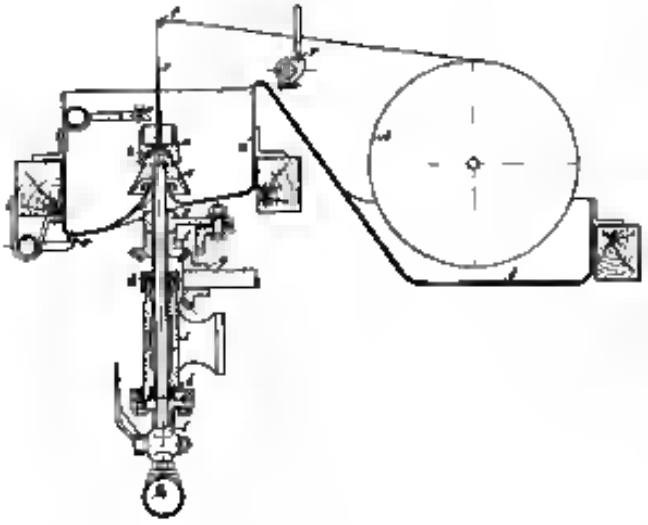
Vielleicht, über 300 Seiten umfassendes, sehr gut ausgestattetes Werk gibt nach Staaten geordnet, die Adressen von Gummiwarenfabriken, Gummiplantagen, Ausfuhr- und Einfuhrhäusern für Rohgummi, Maschinenfabriken für Gummiverarbeitung usw. Ferner sind angegeben die Firmen in den Vereinigten Staaten und Kanada, in Zentralamerika (Costa Rica, Guatemala, Nicaragua, Panama, Salvador), in Südamerika (Brasilien, Bolivia, Columbien, Ecuador, Peru, Venezuela), dann in Europa (Oesterreich-Ungarn, Dänemark, Frankreich und Kolonien, Deutschland, Italien, Niederlande und Kolonien, Norwegen, Portugal und Kolonien, Rußland, Spanien, Schweden, Schweiz, England), in Australien und Asien (Malaysmaten, Japan). Der letzte Teil des Buches bringt einen Unterschied der Fabrikmarken und Warenzeichen der Gummiwarenfabriken in den Vereinigten Staaten und Kanada.

Patent-Bericht.

Kl. 29a. Gruppe 1. Nr. 6. (Patentklasse 29a, Gruppe 1.)

D. R.-P. Nr. 244 [illegible] vom 17. VI. 1911. C. R. Ito [illegible] in Hirschberg i. Schl. Vorrichtung zum glatteilen Spinnen und Zwirnen von Kunstseide in einem Arbeitsgang mittels [illegible] mit einem Spindelaufsatz und Hochspindel. Die Vorrichtung besteht aus einer senkrecht stehenden dritten Spindel, welche in Drehung versetzt wird. An dem nach oben gerichteten Ende dieser Spindel befindet sich die

Google



Spindelöse und oberhalb davon ebenfalls auf der Spindel verbunden der Behälter welcher das Fällbad aufnimmt Behälter und Spindelöse müssen die Drehung der Spindel mitmachen und sind durch geeigneten Bau so auszuführen daß ein leichtes Wechseln der Spindelöse eingenommen werden können. Die Anordnung eines besonderen Fällbadbehälters fällt daher hier fort. Der Arbeitsgang ist folgender: Die in dem Rohre m unter Druck stehende Spinnmasse durchläuft die hohle Spindel d und tritt in Form von Fäden aus den Oeffnungen der Düse b, welche den Boden des Behälters a bildet. Durch das in dem Behälter a vorhandene Fällmittel werden die gedrehten Fäden sofort erhärtet. Die Fäden werden dann über einen Glasstab g mittels einer Wickelspule a gezogen. Durch den Fadenführer i werden die Fäden auf der Wickelspule a in regelmäßigen Lagen geordnet. Durch die Röhre n und dann angeschlossene kleine Röhrchen a läuft dem sich drehenden Fällflüssigkeitsbehälter stets eine geeignete Menge Ersatzflüssigkeit zu. Beim Auswechseln der Spindelöse wird dieses Röhrchen geschlossen so daß der Zufluß aufhört, ebenfalls wird der Spinnwasserhahn l bei diesem Vorgang geschlossen. Die verbrauchte Fällflüssigkeit sowie auch etwaige Fadenreste werden durch den Behälter nach außen geschleudert und durch einen Sammelkasten o aufgefangen. Aus diesem läuft die Fällflüssigkeit mittels Rohres zu einem gemeinsamen Behälter in welchem die Fällflüssigkeit wieder regeneriert und dann Arbeitsgange wieder zugeführt wird. B.

D. R.-Patent 250235 vom 15. X. 1911. E. G. Lagrange in Paris. Verfahren zur Herstellung alkalischer Fällungsbäder für Kupferoxydammoniakalische Zelluloselösungen bei der Herstellung von künstlichen Fäden, Filmen, Blättern u. dgl. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß durch Zusatz von Diastaselösungen zu Aetzalkalibädern ein ganz besonders wirksames Fällungsbad gebildet wird. Die verstärkte Wirkung der Diastase beruht darauf, daß sie schon in verhältnismäßig geringen Mengen zugesetzt die koagulierende Wirkung des Fällungsbades sowohl verstärkt als auch nachhaltiger macht, infolgedessen erhält man damit einen Faden von erheblich größerer Elastizität und Festigkeit als bei Verwendung von alkalischen Fällungsbädern allein oder mit Zusatz von Glukose Saccharose u. dgl., was wiederum die Herstellung feinerer dünner ermöglicht. Vergleichende dynamometrische Versuche haben beispielsweise ergeben, daß die bei Verwendung eines mit 4 Prozent Diastase versetzten konzentrierten alkalischen Fällungsbades erhaltene Seide eine höhere Elastizität von 22 Prozent aufweist, wohingegen die mit Natronlauge allein von gleicher Konzentration wie jenes nur eine mittlere Elastizität von 14 Prozent und die bei Zusatz von 4 Prozent Saccharose enthaltene eine solche von 17 Prozent besaß. Das weiteren hat sich gezeigt daß die koagulierende Wirkung eines alkalischen Fällungsbades durch Zusatz von Diastase derart verstärkt wird, daß die Konzentration der alkalischen Fällungsbades wesentlich verringert werden kann. Während man bei Verwendung eines alkalischen Fällungsbades ohne Zusatz oder bei einem solchen mit Zusätzen von Saccharose Glycerin u. dgl. mindestens eine Lauge von 35 Prozent NaOH Gehalt anwenden muß, wenn die Fällung genügend rasch und vollständig sein soll, um den Faden ohne Schaden versponnen zu können, muß jedoch in der Regel mit einer Lauge von 40 Prozent Aetznatrongehalt arbeiten, erhält man bei einem Zusatz von 2—4 Prozent Diastase wohl mit einem Fällungsbad von nur 19 Prozent Aetznatrongehalt eine vollständige Fällung und einen Faden von höherer Elastizität als bei Verwendung eines 40 Prozent NaOH haltigen Fällbades mit einem Zusatz von 8 Prozent Saccharose. Beispielsweise wurde mit einem 14 Prozent Aetznatron enthaltenden Fällbad unter Zusatz von 3,1 Prozent Diastase eine Seide von 12 d Denier mit einer durchschnittlichen Elastizität von 21,5 Prozent erhalten. Da die Diastase im Gegensatz zu der bisher verwendeten Reduktionsmittel von Aldehyd oder Keton charakter sind in alkalischer Lösung bei Temperaturen oberhalb 50° C zu zersetzen beginnt und damit an Wirksamkeit abnimmt so muß die Temperatur des Fällbades zweckmäßig zwischen 40 und 45° C gehalten werden und darf 60° nicht überschreiten. Dies ist aber für die Qualität der erhaltenen Seide nur vorteilhaft, da hohe Temperaturen schädlich sind. S.

Französisches Patent 454 [illegible]. Zusatz zum französischen Patent 436 590. A. Schlosser. Verfahren zur Herstellung von Zellulosemischungslösungen. Das Verfahren des Hauptpatentes (vergl. Kunststoffe 2. Jahrgang Nr. 12 S. 235) wird dahin abgeändert daß ein Bad von irgend einem Sulfat und daneben ein Bad einer von Schwefelsäure verschiedenen Säure angewendet wird. S.

Französisches Patent 449 901. E. de Haas, Charles de Fabrid Lint. Verfahren zur Herstellung dünnfadiger Fäden mittels Kupferoxydammoniakalischer Lösungen. Bekanntlich wirken alkalisch gewachte Salzlösungen auf Kupferoxydammoniakzelluloselösungen fällend. Aber die erhaltenen Fäden gestatten in nur denkbindtem Maße den gestellten Anforderungen zu werden infolge ihrer geringen Biegsamkeit und Festigkeit nicht in allen Zwecken das Textilindustrie verwendbar. Nach der vorliegenden Erfindung wird zu a. dalischen Salzlösungen z. B. von Salpeter, Nitrit in geeigneter Menge zugesetzt. Dadurch wird nicht nur die Fällkraft durchsichtlich erhöht das erhaltene Produkt hat nur allein auch eine Festigkeit und Elastizität in trockenem wie in trockenem Zustande wie sie durch Fäden mit anderen denaturierten Salzlösungen, auch mit Säuren oder Alkalien nicht erhalten werden kann. Das Fällbad dann z. B. besteht aus 25,0 kg Natronsalpeter 15,0 kg Natriumsulfat 5,5 kg Natronhydrat, 55,5 kg Wasser. Mit Prüfungsinstrumenten ausgeführte Messungen ergaben daß mit diesem Fällbad dargestellte Fäden in allen Fällen eine um 30 Prozent höhere Festigkeit und Elastizität hatten als die auch den besten bekannten Verfahren erhaltenen Fäden. Nach dem vorliegenden Verfahren erzeugte Fäden zeigten eine Elastizität von 23 d mm auf 1 m Fadenlänge, während mit 3 prozentiger Schwefelsäure gefällte Fäden 12 d mm, mit 40° Baumé der Natronlauge gefällte Fäden 12 d mm und mit alkalischen Kochsalzlösung gefällte Fäden 10 d mm Ausdehnung ergaben. Die mit dem angegebenen Bade erzeugten Fäden nehmen außerdem schnell und gleichmäßig Farbstoffe auf. Ihre wertvolle Eigenschaft ist aber daß sie auch in der Weberei verwendet werden können. S.

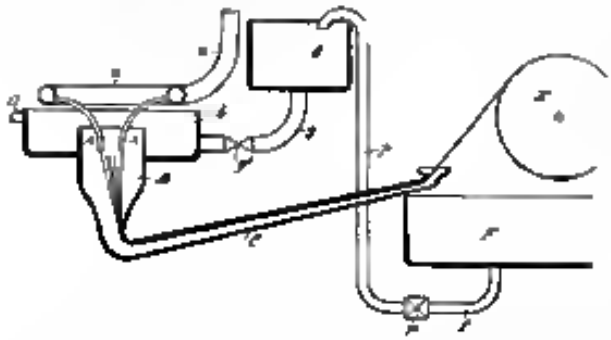
Französisches Patent 441 963. E. de Haas, Charles de Fabrid Lint. Verfahren zur Herstellung spinnbarer dünnfadiger Lösungen für Kunstfäden. Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak sind bekanntlich sehr empfindlich gegen höhere Temperatur und müssen daher unter Kühlung hergestellt und aufbewahrt werden. Durch Zusatz von Zucker, Dextrin, gleichzeitig Reinschalen organischen Säuren oder Salzen kann man bei gewöhnlicher Temperatur Lösungen von Zellulose in ammoniakalischem Kupferoxyd herstellen die ohne besondere Kühlung haltbar sind. Da jedoch diese immerhin wertvollen Zusatzstoffe in ziemlich beträchtlichen Mengen angewendet werden müssen, so verteuern sie das Verfahren erheblich. Es wurde gefunden, daß wenn man strohige Abfälle mit geeigneten Flüssigkeiten entzieht und diesen Extrakt der Kupferoxydammoniaklösung zusetzt, man Lösungen erhält die mit oder ohne Zellulose ausgerüstet haltbar sind und ohne Veränderung Temperaturen bis 80° vertragen. Man vermeidet so vollständig die Anwendung von Eismaschinen und Kühlanlagen. Das Verfahren wird z. B. in folgender Weise ausgeführt: Mit der Natronlauge die zur Herstellung der Kupferoxydammoniaklösung aus Kupferoxyd, Ammoniak und dem Alkali dient extrahiert man zunächst eine gewisse Menge der genannten Pflanzenstoffe die nicht mehr als 1 pCt. vom Gewicht der Lösung zu betragen braucht, und benutzt den erhaltenen Auszug zur Herstellung der ammoniakalischen Kupferlösung. 25 kg Kupferoxyd werden in 90—95 kg Ammoniak gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 45 kg Natronlauge von 21° mit denen man ungefähr ½—1 kg strohigen Auszuges bei 15—20° etwa eine halbe Stunde extrahiert hat. Dann rührt man gut um und die Lösung ist fertig. Zu der Lösung gibt man die Zellulose sofort oder erst unmittelbar vor dem Gebrauch. Die Lösungen sind wochen- und selbst monatelang haltbar sind nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern sind in gedeckten Räumen. Sie haben nach dieser Zeit dieselben Eigenschaften wie frisch bereitete Lösungen. Die aus diesen erhaltenen Fäden besitzen eine dehnbarliche Elastizität und einen sehr bemerkenswerten Seidenglanz. Zur Fällung der Fäden kann jedes der bekannten Mittel dienen. S.

Französisches Patent 441 606. E.-M.-S. Guillard. Neuer Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide. Entschälte oder nicht entschälte Seide quillt bekanntlich unter der Einwirkung von Alkalien beträchtlich auf und wird durchsichtig. Erhitzt man so wird die Kaustik hauptsächlich und die Seide wird tiefgehend verändert. So behandelte Seide verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff und liefert eine viskose Flüssigkeit deren Viskosität proportional ist der Menge der verwendeten Seide und der zur Behandlung des Alkalisalzes benutzten Schwefelkohlenstoffe. In dem Produkt liegt eine neue Verbindung und nicht eine einfache Lösung vor. Zur Ausführung des Verfahrens nimmt man rohe oder entbastete Seide und imprägniert sie mit Natronlauge die 10—30 Gewichtsprozente NaO enthält. Nach 2—4 stündigem Stehen mit oder ohne Rühren wird

Google

das Produkt abgepreßt oder abgezentrifugiert, so wird wenigstens die gleiche Menge Alkalilauge in dem Produkte verbleiben. Dann wird das Produkt verdünnt und mit flüssigem oder gasförmigem Schwefelkohlenstoff behandelt. Nach 2 bis 6 Stunden je nach der Temperatur ist die Reaktion beendet und das Produkt dann in Wasser gelöst werden. Die Lösung kann unter geeigneten Bedingungen zu feinen Fäden versponnen oder zu Häutchen verarbeitet oder zum Umkleiden von Fäden oder Geweben verwendet werden. S.

Amerikanischer Patent 1022697. C. R. Lindmeyer in Bremen. Verfahren zur Herstellung feiner kunstseidener Fäden. Bei der Herstellung feiner Kunstfäden durch Fällung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen werden bisher zwei Verfahren innegehalten. Bei dem einen wird nur eine sehr stark wirkende Fällflüssigkeit benutzt, in der der Faden sofort durch und durch koaguliert wird; ersten nennt man das direkte Verfahren. Bei dem anderen Verfahren werden zwei getrennte Fällflüssigkeiten von verschiedener Stärke benutzt, in dem ersten schwächeren Bade wird der Faden nur teilweise koaguliert, er erhält nur geringe Stärke und ist noch sehr dehnbar, so daß er von einem dünnen Faden ausgezogen werden kann, nachdem er in das zweite konzentrierte Bad kommt, in dem er fertig koaguliert wird. Beide Verfahren haben große Nachteile. Bei dem direkten Verfahren muß der Faden aus sehr feinen Oeffnungen, etwa von der Größe des gewünschten Fadens austreten. Diese feinen Spinnöffnungen geben leicht zu Betriebsstörungen Anlaß. Bei dem mit zwei Flüssigkeiten arbeitenden Verfahren können die Spinnöffnungen allerdings größer sein, da der halbstarre Faden in dem ersten Bade zu dem gewünschten Dicke ausgezogen wird. Aber hier ist es schwer, den empfindlichen halbstarren Faden in das zweite Bad zu bringen. Es wurde nun gefunden, daß Kupferoxydammoniakzelluloselösungen von hoher Viskosität in einer und demselben Bade



so feinen Fäden ausgezogen und vollkommen gehärtet werden können, daß die Fäden sofort gespult werden können, ohne sie zweites Bad passieren zu müssen. Der richtige Grad der Viskosität wird darin erkannt, daß die Spinnmasse an der Luft zu Fäden von über 50 cm Länge ausgezogen werden kann. Besonders geeignet sind Lösungen die mehr Zellulose, andere Stoffe pflanzlichen Ursprungs, z. B. andere Kohlehydrate enthalten, das Gehalt der Lösung an Ammoniak wird niedrigen gehalten als dem Gewicht der gelösten Zellulose entspricht. Das Bad muß so konzentriert gehalten werden, daß der aus der Spinndüse austretende Faden ohne zu reißen durch die ersten 1d um den Fällbades geführt werden kann. Ein Bad aus dauerndem Alkali und Alkalichlorid kann verwendet werden, durch können auch alle anderen für diesen Zweck bekannten Fällbäder Anwendung finden, z. B. Natronlauge, ammoniakhaltige Natronlauge, Kaliumsulfat, Natriumschwefelsäure usw. Eine zu versponnende Lösung wird aus einem in der Zeichnung nicht dargestellten Behälter durch das Rohr a den Spinnöffnungen A zugeführt. Sie tauchen in den Trichter B, der nach oben offen ist und sich in das nach oben gerichtete, etwa 1 m lange Rohr C fortsetzt. Die Spinnöffnungen sind 0,35 bis 0,4 mm weit. Dem erweiterten Teile d des Spinnrohres fließt dauernd soviel Fällflüssigkeit zu, daß die aus den Spinnöffnungen austretenden Fäden fortgeführt, feiner ausgezogen und der Rolle E zugeleitet werden. Die Fäden werden sofort koaguliert in der Fällflüssigkeit, in der sie erhalten werden und werden ohne Verlust aufgespult. Die Koagulierflüssigkeit ist in dem Behälter F enthalten, sie wird durch die Pumpe P und das Rohr p aus der Bedrüse G zugeführt und gelangt dann durch das Rohr g und das Ventil g nach b, wo sie durch den Ueberlauf O auf konstanter Höhe gehalten wird. Es kann auf diese Weise ein Faden von 35 m Länge in 1 Minute gesponnen werden. Die zu versponnende Lösung kann enthalten 150 g Zellulose und etwa 131 g Ammoniak im Liter, die Fällflüssigkeit kann aus 100 l Wasser, 1 Liter Natronlauge von 38° B. und 4 kg Kochsalz enthalten. Die Fäden werden ohne weitere Behandlung gewaschen, geölt, gezwirnt und getrocknet. S.

Photographie Motion (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 219535 vom 2. XI. 1910. **Internationale Zelluloidwerke Gummiwaren G. m. b. H. in Bydgoszcz. Verfahren zur Herstellung von Formzellulose oder Zelluloseformylester.** Es hat sich gezeigt, daß die gewöhnlichen z. B. aus Kunstseidefäden ohne Verwendung eines besonderen Kondensationsmittels hergestellten Zelluloseformiate, oder auch die mittels Ameisensäure und Phosphorsäure gewonnenen neuen Ester in Gemisch mit Kampfer oder den bekannten Kampferersatzmitteln unter gewissen Bedingungen geeignet sind, Massen zu liefern, die in bezug auf Billigkeit und Feuersicherheit allen Anforderungen entsprechen. — Fällt man eine Lösung von Formylzellulose oder Zelluloseformylphosphat in Amylacetat, direkt wie sie durch Lösen von Zellulose entsteht oder entstanden ist, mit Aceton zu entziehen, lediglich Beckige Niederschläge, gibt man aber Amylacetat, Amylformiat oder Alkohol (Methyl-, oder Äthylalkohol, rein oder mit Wasser verdünnt) oder ein Gemisch von Kohlenwasserstoff und Alkohol (Spiritus) zu, so scheidet sich sofort eine zähe Masse am Boden des Gefäßes ab. Die überstehende Flüssigkeit gießt man ab und mischt mit einem Fällmittel nach. Beim Rühren schwitzt die Masse noch weitere Mengen Flüssigkeit aus. Zuletzt bildet eine halbfeste, glasige, gallertige Masse, die sich in diesem Zustand mit größten Leichtigkeit mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln, wie z. B. Triphenylphosphat usw. mischen läßt. Das Gemisch erstarrt schließlich zu einer festen, durchsichtigen Masse, die in der in der Zelluloidfabrikation üblichen Weise weiter verarbeitet wird. K.

D. R.-Patent Nr. 249802 vom 26. XII. 09. **Dr. Paul Alexander in Charlottenburg. Verfahren zur Vorbereitung der Eigenschaften von aus Lösungen gewonnenen Kunstkautschukmassen.** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren Kunstkautschukmassen, die aus Lösungen gewonnen sind, in ihren Eigenschaften günstig zu beeinflussen und „gereift" zu machen. Das Verfahren besteht darin, daß die schmierigen Kautschukmassen längere Zeit erhitzt werden, wobei Luftzuwirkung, Druckverminderung angewendet werden kann. Auch ist es in vielen Fällen zweckmäßig während der Continuität des Erhitzens oder während eines Teiles dieser Dauer die Kautschukmassen mechanisch durchzuarbeiten, was beispielsweise in einer Knetmaschine geschehen kann. Die Temperatur schwankt je nach den in Betracht kommenden Verhältnissen innerhalb weiter Grenzen. In den meisten Fällen haben sich Temperaturen in der Nähe von 100° C bewährt. Selbstverständlich darf bei der Erhitzung nicht so hoch gegangen werden, daß der Zerfall des Kautschuks durch Wärmewirkung beginnt. Dies ist bei vulkanisiertem Kautschuk bei Temperaturen in der Nähe von 200° der Fall. Die Dauer der Erhitzung ist abhängig von dem gewünschten Festigkeitsgrade. Es ist zweckmäßig, Kautschukmassen, welche nach dem vorliegenden Verfahren behandelt werden sollen, erst von den anhängenden Wasser- oder Lösungsmittelresten in geeigneter Weise zu befreien.

Beispiel: Krutschukabfälle, etwa zerkleinerte alte Gummischuhe, werden mit einem Lösungsmittel, beispielsweise Benzolkohlenstoff, behandelt. Die abgezogene Lösung wird durch Destillation mit Wasserdampf vom Lösungsmittel befreit, worauf eine milchige mit Wasser durchsetzte Kautschukmasse zurückbleibt. Diese Masse wird in einem Gefäß mit Dampfmantel, in welchem Dampf von etwa 3 Atm. Spannung eingeleitet wird, erhitzt. Zweckmäßig wird die Erhitzung in einer mit entsprechendem Dampfmantel versehenen Knetmaschine vorgenommen. Nach etwa fünfstündigem Erhitzen hat die Kautschukmasse erheblich an Festigkeit, „Reifigkeit" gewonnen und fünfstündigem Erhitzen haben diese Eigenschaften weiter zugenommen. Eine dauernde Erhitzungsdauer ist im allgemeinen genügend, bei erheblich längerem Erhitzen nimmt die Festigkeit des Kautschuks in einer Weise zu, die ihn für viele Zwecke wieder ungeeignet macht. K.

D. R.-Patent Nr. 249864 vom 26. X. 1911. **Frederic Edward Matthews und Edward Holford Strange in London. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk und kautschukähnlichen Stoffen aus Divinyl, Isopren, Homologen oder Abkömmlingen dieser Kohlenwasserstoffe, welche gemeinsam die Gruppe C=C—C=C enthalten, durch Einwirkung von Alkalimetall, Zinkalkalimetall, einer Legierung, Mischung oder Amalgam der angeführten Metalle miteinander oder mit anderen Metallen.** Nunmehrige Alkalimetall, Natrium oder Metall, Kalium zur Ausführung des beanspruchten Verfahrens geeignet. Manchmal die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur ausführen. Sie wird abgekürzt und die Wärme noch begünstigt. Beispielsweise verläuft die Reaktion schnell bei normaler oder halbem Wetter einen kalten Tagen. 20 Gewichtsteile Isopren werden mit einem Gewichtsteil metallischem Natrium zusammengebracht. Eine geringe Menge des Natriums geht in Lösung. Nach einiger Zeit verdickt sich die Flüssigkeit. Beim weiteren Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Masse fest. Dieses Festwerden tritt schneller ein, wenn Wärme angewendet wird. Die gebildete feste Masse kann von den unpolymerisierten Anteilen getrennt werden. Es kann dies beispielsweise durch Destillation mit Dampf oder durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Aceton, erfolgen. Die erhaltene feste Masse besitzt die Eigenschaften von natürlichem Kautschuk. An Stelle von Isopren können Homologe oder Abkömmlinge des Isoprens verwendet werden. Man kann auch Divinyl oder die Homologen oder Derivate des Divinyls verwenden. An Stelle von Natrium kann ein anderes Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall oder eine Legierung, Mischung oder Amalgam dieser Metalle miteinander oder mit anderen Metallen verwendet werden. K.

D. R.-Patent Nr. 250281 vom 6. VII. 1910. **Firma S. Dionnum-Chem. Laboratorium und Verwaltungsstelle in Hedrich und Hedorfer in Zürich. Verfahren, um dem aus**

Digitized by Google

der Lösung von Albumin in Ameisensäure und Formaldehyd und Phenole entstehenden Kondensationsprodukte hier in ganz besonders geeigneter sind. Läßt man eine Lösung von Albumin in Ameisensäure auf einer Glasplatte über dem Wasserbad verdunsten, indem man gleichzeitig die gegenwärtigen Mengen Formaldehyd und Phenole entstehenden Kondensationsprodukte hervorrufen, so erhält man durchsichtige, wasserunlösliche Häutchen. Die Beobachtung läßt sich in einer Reihe von Industrien verwerten, so unter anderem in der Textilindustrie der Papierfabrikation, der Fabrikation von Filmen usw. Beispiel 2 g einer rehpreßrigen Lösung von Eiweißalbumin in Ameisensäure (1,22) versetzt man mit einem Tropfen Phenol und einem Tropfen einer ca. 1 gesättigten Lösung von Oxalsäure in Ameisensäure (1,22). Man läßt die Ameisensäure verdunsten durch Verdampfen auf dem Wasserbad, legt das abgegossene Häutchen zunächst bei Zimmertemperatur 3 Minuten in Formalin, erhitzt hierauf mindestens 3 Minuten im Wasserbad und spült schließlich in kaltem Wasser längere Zeit nach. Die Mengenverhältnisse von Phenol, Oxalsäure, Formalin, auch die Versuchsanordnung als solche (z. B. läßt sich die Ammoniaksäure auch chemisch binden) können geändert werden. K.

D. R.-Patent Nr. 254282 vom 28. VII. 1911. Joseph Marx in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kapseln, die zu medizinischen Zwecken und dergleichen dienen und dem Tageslicht widerstehen. Das Verfahren zur Herstellung dieser Kapseln ist in gleicher Weise vollständig weiße und völlig trockene Gelatine wird mit 4 Teilen Wasser 24 Stunden gequellt, mit 24 Prozent einer 2-prozentigen Alaunlösung versetzt, auf ein Wasserbad gebracht und bei 80° C. auf die Hälfte der Gesamtgewichtes unter beständigem Umrühren und Abschäumen eingedampft, so daß die ganze Masse in einen Teilen homogen erscheint. Während weiterer 2 Stunden ist die Masse auf dem Wasserbade bei 50° C. zu belassen, um die event. noch vorhandenen Luftblasen zu entfernen. Hierauf werden 0,4 Prozent Glycerin und 2 Prozent einer dellen ölsauren Harzlösung dem gemischt, die Masse beständig mit einer gitterfreien Anilinfarbe gefärbt und in die herkömmlichen Preßformen gegossen, die mit den Kapseln werden 5 Prozent gelöschten kohlensauren Kalk mit Glycerin zu einem Teig verreiben und der Masse beigemischt. Nach dem Erkalten werden die Kapseln gewöhnlich auf saugendem Trockengestell bei 20° C. nach getrocknet, um ein Vorhalten zu vermeiden. Nach völliger Trocknung, was je nach Größe der Kapseln innerhalb 4 bis 12 Stunden erfolgt sein muß, bringt man die Kapseln in eine Härte- und Imprägnierungslösung, welche aus 15 Teilen Alkohol, 10 Teilen Formaldehyd und 40 Teilen Wasser besteht, wobei die Kapseln 4 bis 8 Stunden verbleiben, um hierauf in gleicher Weise wie oben getrocknet zu werden. Nun sind die Kapseln zum Versand bereit. Sie können in dieser Beschaffenheit jahrelang aufbewahrt werden, ohne daß sie an ihrer Gewichtsbeständigkeit einbüßen oder in ihrem Aussehen sich verändern müssen. Um die Kapseln verwendungsfähig zu machen, genügt es, diese 2 Stunden vorher in eine 5-prozentige Formaldehydlösung zu bringen, worauf die Kapseln wieder weich und rissfrei werden und auch bleiben, solange sie in dieser Lösung liegen. K.

Gummiwarenfabrik Peter Nr. 33849. Fürstenfabriken vorm. Fabrik Beyer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von gummiähnlichen Kautschuk. Isopren wird mit oder ohne Zusatz von den Polymerisation beschleunigenden Mitteln auf Temperaturen unter 250° C. erwärmt. K.

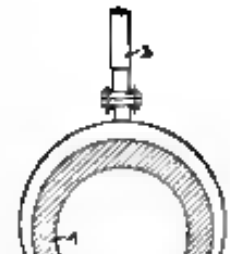
Oberreichisches Patent Nr. 53452. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von dem Dimethylbutadien ähnlichen Produkten durch Polymerisation von Isoprenen oder reinen Homologen. Die Polymerisation wird unter Zusatz sehr geringer Mengen Schwefel bewirkt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 53855. Friedrich Edward Matthews und Edward Holford Strange in London. Verfahren zur synthetischen Darstellung von Kautschuk oder ähnlichen Stoffen. Die Alkali- oder Erdalkalimetall oder eine Legierung ein reinenge oder Abzugem eines dieser Metalle und auf Dimethylbutadien, ein Homologes oder Derivat dieses bei gegebenenfalls in Gegenwart eines anderen Metalles beim einer anderen Legierung zu bewirken gebraucht. K.

Schweizerisches Patent Nr. 545 0. Georges Bayard in Paris. Verfahren und Herstellung von dauerhaftem Kautschuk. Man löst rohen oder mit Mineralkohlenstoffen Kautschuk oder bitumenhaltigen Terpentinöl in der Kälte zusammen mit sehr verdünnter Schwefelsäure und dann durch und nach Schwefelsäure erzeugender Konzentration (bis 60° Bé) eine Reaktion. K.

Französisches Patent Nr. 440123. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Herstellung kautschukähnlicher Substanzen. Isopren oder ähnliche Verbindungen werden in Gegenwart von Sauerstoff enthaltenden Substanzen (Chromsäure oder dem Vanadinsäure enthaltender Metalle wie Natrium usw.) polymerisiert. K.

Procedrirrber Patent Nr. 4387 4. Jaques Edwin Brandenberger in Frankfurt. Glasdämpfer für Films. Der rohrförmige Behälter 1 mit dem Ausflußrohr 2 ist um einen zu den Stirnwänden dieses Zapfen drehbar, so daß der Behälter 2 nach oben gebracht werden kann. Durch Rohr 3 tritt Druckluft in den Behälter 1 hinein und bringt die Gießmasse zum Schlitz 2 heraus. H.



Patentschrift Nr. 4 4165. Henri Maria Verfahren zur Herstellung einer Trockenmasse. Man mischt Pfeffermünzöl, Anisöl, Schwefel und Leinöl, erhitzt das Gemisch eine oder mehrere Stunden auf 220—230° C. und läßt es schließlich abkühlen. K.

Französisches Patent Nr. 440135. Georg Kolter Herstellung von Zelluloseemulsionen. Azetylierte Zellulosen oder Gemische von Zelluloseacetaten mit anderen Zelluloseestern werden in Gegenwart von Kampferersatzmitteln (mono- oder polyhydroxylierte Phenole) mit Trichloräthylen oder Perchloräthylen behandelt. Man erhält so Lösungen, gelatinöse oder feste Massen, die letztere sind fest, hart, durchsichtig und elastisch. K.

Französisches Patent Nr. 440348. Albert Deprez. Verfahren zur Herstellung von dünnflüssigen, geformten Hölzern. Man mischt Holzmehl und heißen Kasein, Leim und formt die erhaltene Masse. K.

Französisches Patent Nr. 440430. Société Française pour le Fabrication de Bâtons Jacob. Feuerfeste Masse zur Herstellung von Kerzenspulen. Man mischt Faserpapier (aus Papier erhalten) mit Holzmehl trocken und mit flüssigem Leim und einem anderen (wasserfestmachenden) Leim. K.

Französisches Patent Nr. 440865. Jacob Steerr Compagnie. Behandlung von Algen zwecks Herstellung von dünnflüssigen Kautschuk, Kautschuk u. dgl. Man kocht Algen mit Ammoniak unter Zusatz eines Oxyd eines Holzextraktes von Bichromat (Kali-) und Schwefel und eventuell eines Pflanzenöls, worauf man das Gummi raffiniert. K.

Französisches Patent Nr. 440393. Compagnie Française du Caoutchouc Vulcanisé Vulcanisierbare plastische Masse. Die Masse wird erhalten durch Mischen bestimmter Mengen Azetylcellulose und einer Mono- oder Triderivates des azetylierten Glycerids unter Zusatz von Chlormagnesium, Kresoltriphenylphosphat und Flüssigkeiten wie Äther, Alkohol und Azetylentetrachlorid. K.

Französisches Patent Nr. 441017. Jean Walter Aylsworth. Phenolformaldehydkondensationsprodukte. Man läßt eine Methylenverbindung z. B. Formaldehyd durch ein Phenolhaltiges Lösungsmittel und erhält bei die Reaktion eintritt und die unschmelzbaren Produkte entsteht. K.

Französisches Patent Nr. 441 14. Paul Allard Cartonnet, Zelloidpapierfabrik für photographische und chromographische Zwecke, Mundenardet, Haute-Saône u. dgl. Die Zelloidpapiere wird innig mit einem Zelluloseester getränkt, indem man das Häutchen in eine Benzol-Essigsäureanhydridlösung oder Azetylchloridlösung taucht, die eine wenig Schwefelsäure oder Zellulosezusatz beigefügt ist. Dann wird das Hautchen mit dem Alkohol, Essigsäure oder Amylazetat gewaschen und mit einer dünnen Schicht von Zelluloid oder Zelluloseazetat (zweckmäßig eine Gemisch mit wenig Zitrat) überzogen und endlich getrocknet zwischen 40° und 50° C. K.

Französisches Patent Nr. 441192. Farbenfabriken Bayer A.-G. in H. Verfahren zur Herstellung dünnflüssiger Massen aus Holzmehl usw. dgl. Man behandelt Holzmehl zunächst mit Alkalilösungen zwecks Extraktion von Harz und Gummi, worauf man diese Lösungen mit dem erhaltenen Holzmehl mischt und die Flüssigkeit aus dem Gemisch entfernt. K.

Französisches Patent Nr. 441204. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von vulkanisierbaren Kautschuk und ähnlichen Substanzen. Die durch Polymerisation von Butadien oder seiner Homologen in Gegenwart Sauerstoff entziehender oder einnehmender Radikale oder ähnlich wirkenden Massen werden in der für natürlichen Kautschuk üblichen Weise vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr. 2 0 1. The Russian Rubber Company Limited. Verfahren zur Behandlung von kautschukähnlichen oder ähnlichen Substanzen oder von Vulcanit usw. dergl. Die genannten Substanzen werden bis zum Schmelzen des Kautschuks erhitzt (300° C. etwa) und man rührt sie zu einer plastischen und viskosen Masse knetend, dann setzt man Schwefel und eventuell Füllstoffe zu und formt und vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 3042/1912. Dr. Otto Eberhard in Holdrege, Nebraska. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Zellulosenitrat. Bei der Herstellung dieser Massen wird die Kompression des Nitrates in einem erhitzten Druckkessel vorgenommen und dabei ein die Expansion der eingeschlossenen Luft übersteigender Druck aufrechterhalten. K.

Digitized by Google

Amerikanisches Patent Nr 1 033 417. Otto Wintermeyer in Leverkusen bei Köln (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld). Vorrichtung zur Herstellung photographischer Filme. Die Vorrichtung besteht aus einer drehbaren Trommel mit innerer zur kontinuierlichen Filmbildung eingerichteter Oberfläche und offenen Enden, einer Einrichtung für die Trommel, einer Vorrichtung zum Aufbringen von Metallsalzlösung (innere Oberfläche) und einer die rotierende Trommel aufnehmenden Kammer. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 381. Glycerin (Tran- Pflanzen- oder Holzteer) Zolsatz 20 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Glycerin (Tran- Pflanzen- oder Holzteer) bezeichnete Ware dem Herstellungsland unbekannt ist stellt sich als eine zähe, braunschwarze Flüssigkeit dar. Sie läßt sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischen. Auf Zusatz von Weingeist entstehen flockige Ausscheidungen. Ihre Dichte beträgt 29 7° Bé bei 18° C. Die chemische Untersuchung ergab folgende Bestandteile: 18,85 Prozent Wasser, 9,49 Prozent Mineralbestandteile, 11 91 Prozent gebundene Säure 30 60 Prozent andere organische, nicht gebundene Säure. Die Mineralbestandteile enthalten Kalk, schwefelige Säure und Schwefelsäure. Die Säuren sind an Kalk gebunden. Die organischen Bestandteile bestehen aus derivatenen und nicht gebundenen harzähnlichen Stoffen. Die Ware stellt die nach besonderem Verfahren behandelte Sulfitablauge dar, die bei der Herstellung von Holzstoff oder Halbzellstoff für die Papierbereitung aus Holz und Stroh als Nebenerzeugnis gewonnen wird. Die derivatartigen Stoffe sind durch Einwirkung der Sulfitlauge unter Druck aus dem Lignin entstanden, sie ziehen ebenso dem Dextrin sehr nahe auch erhalten diese die Ware ihre Klebkraft. Trotzdem kann sie nicht als Dextrin angesprochen werden, weil mindestens bei ihrer Herstellung nicht verwendet worden ist und es sich nur um dextrinähnliche Bestandteile handelt. Sie ist vielmehr wegen ihres erheblichen Gehalts an gebundenen Stoffen als ein nicht besonders genannter Derivatstoffen anzusprechen. Da ihre Dichte über 28° Bé beträgt, ist sie wie leichter Gerbstoffmischung zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gerbstoffmischungen" Ziffer 2 und Anmerkung 1. Der Umstand, daß die Ware nicht zum Gerben, sondern in Klebzwecken als Bindemittel des Alaunbeizen dient, kommt für die Zollbehandlung nicht in Betracht. Falls die Ware als Erzeugnis eines Tarifvertrags- oder meistbegünstigten Staates eingeht, unterliegt sie einem Zoll von 5 Mk. für einen Doppelzentner. Nach einer Mitteilung des Königlich Preußischen Finanzministers besteht der Verdacht, daß die den Gegenstand der vorstehenden Auskunft bildende Ware infolge der irreführenden Bezeichnung als Tran, Pflanzenteer oder Holzteer von vielen Zollämtern zollfrei abgelassen wird.

Tarifnummer 405. Hutkonstruktionen. Zollsatz 150 Mk., vertragsmäßig 350 Mk. für einen Doppelzentner. Muster 1 ist ein leinwandähnliches Mischgewebe, dessen Kette aus Baumwolle und dessen Schuß aus Zellstoffseide besteht. Muster 1a ist ein leinwandbindiges dichtes Gewebe, dessen Kette aus abwechselnd grün gefärbten und ungefärbten Baumwollfäden und dessen Schuß aus Kunstseide besteht. Gewebe von Beschaffenheit der Muster 1 und 1a sind als nicht besonders genannte dichte Gewebe (Filmen) aus Seide zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 1d und Allgemeine Anmerkung zu 1 Absatz 3. Die Ware soll zur Herstellung von Blusen und Kleidern Verwendung finden. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 406. Hutkonstruktionen. Zollsatz 1600 Mk. für einen Doppelzentner. Muster 2 ist ein undichtes leinwandbindiges Baumwollgewebe, das zum Zwecke der Musterung in der Schußrichtung in Abständen von 0,5 Zentimetern mit je einem Kunstseidenfaden durchzogen ist. Das Gewebe hat ein Gewicht von etwa 70 Gramm auf einen Quadratmeter. Gewebe, Gewebe von Beschaffenheit der Muster 2 und 3 sind als nicht besonders genannte undichte Gewebe teilweise aus Seide mit einem Gewicht von mehr als 20 Gramm auf einen Quadratmeter Gewebefläche zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 1g, Allgemeine Anmerkung zu 1 Absatz 3 und Allgemeine Anmerkung 1 zu Ziffer 1 bis 1h Absatz 1 und 2. Die Ware soll zur Herstellung von Blusen und Kleidern Verwendung finden. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 455. Zollbehandlung von Packpapier. Entscheidung der Königlich Preußischen Oberzolldirektion in Breslau. In einzelnen Fällen ist ein ordinäres Packpapier bezeichnetes, einseitig geleimtes, grünes (leicht gefärbtes) zum größeren Teil aus mechanisch hergestelltem Holzstoff bestehendes geleimtes Papier nach der Tarifnummer 455 zum vertragsmäßigen Zollsatze von 5 Mk. für einen Doppelzentner lediglich deshalb verzollt worden, weil es sich mit Rücksicht auf seine Härte und Stärke als Packpapier nicht gut eignen sollte und nur allein nicht dazu, sondern zur Herstellung von Papierhülsen für Spinnmaschinen verwendet wird. Nach der in der Anmerkung zu 2 und 3 zum Stichworte „Papier" des Warenverzeichnisses gegebenen Begriffsbestimmung für Packpapier sich oder alle Papiere, die sich zur Verwendung als Druck-, Schreib-, Löschpapier oder Zeichenpapier nicht eignen, als Packpapiere anzusehen. Auf den tatsächlichen Verwendungszweck kommt es nicht an, auch kann aus dem in der genannten Anmerkung weiterhin enthaltenen Hinweis auf die Tutenpapiere und die als Papier zum Einwickeln, Einschlagen und Einpacken verwendbaren Papierarten eine Beschränkung der Begriffsbestimmung „Packpapier" nicht erblickt werden.

Tarifnummer 23h. Bohnenöl. Zollsatz 10 Mk. vertragsmäßig 4 Mk. für einen Doppelzentner. Die Warenprobe besteht nach dem Gutachten des Großherzoglich Badischen Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsamtes in Karlsruhe aus einem Mineralöl (Schmieröl), dem zur Verdeckung des unangenehmen Geruches etwa 3,5 Prozent flüchtigen Kampfers bei der Destillation zugesetzt worden sind. Die Ware ist als Mineralschmieröl zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1a. Das Hinzumischen von Kampferöl bleibt als unerheblich im Sinne der Vorbemerkung des Warenverzeichnisses außer Betracht. Verwendungszweck: Zollfreies Fußböden. Herstellungsland ist die Schweiz. Die Richtigkeit des Auskunft ist durch eine von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle vorgenommene Nachuntersuchung bestätigt worden.

Tarifnummer 239. Zedernöl. Zollsatz 10 Mk. vertragsmäßig 4 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Zedernöl bezeichnete Ware stellt eine grün chgelbe klare hellumsäumende Flüssigkeit mit schwachem Petroleumgeruche dar. Ihre chemische Untersuchung ergab folgenden Ergebnissen: Dichte bei 15° C. 0,8766, Verseifungszahl 0, Jodzahl 3,8, Mineralbestandteile (Asche) 0. Bei der Destillation im Englerschen Apparate gehen von 10 ccm bis 22° C keine Anteile, von mehr als 22° bis 300° C 62,2 ccm über. Beim Durchschüttelte von 5 ccm der Probe mit 5 ccm Essigsäureanhydrid gehen 0,8 ccm und mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure 0,6 ccm in Lösung. Werden 10 ccm der Probe mit 5 ccm Dimethylsulfat durchgeschüttelt, so gehen 3,3 ccm in Lösung. In Einzelnen ist die Probe vollständig unlöslich. Beim Schütteln von gleichen Mengen der Probe und rauchender Salpetersäure läßt sich nur eine mäßige Erwärmung wahrnehmen. Ihr Gehalt an Fruchtäther und ätherischen Oelen, sowie an Weingeist oder Äther erscheint bei dem hohen Siedepunkt ausgeschlossen; auch konnten Terpene nicht nachgewiesen werden. Die Prüfungen auf einen Gehalt an Fetten, fetten Oelen, sowie an Harzöl hatten ein negatives Ergebnis. Nach diesem Untersuchungsergebnissen erscheint die Angabe des Ursprungslandes, daß die Probe aus einem Rückstandöl von der Destillation des Leuchtpetroleums besteht, hier etwa schwereres Mineralöl angesetzt worden ist, zutreffend. Die Ware ist als Mineralöl, in welchem fremde Zusätze nicht nachgewiesen werden können. Als erstes bei es wegen seiner Dichte nur mehr als 0,830 und wegen seines Siedepunktes als Mineralschmieröl zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1a und Anleitung für die Zollabfertigung Teil III 37 A. Verwendungszweck: Einölen von Fußböden. Herstellungsland ist die Schweiz. Die Richtigkeit der Auskunft ist durch eine von der Kaiserlich-Technischen Prüfungsstelle vorgenommene Nachuntersuchung bestätigt worden.

Tarifnummer 260. Schmierseife. Zollsatz 12 Mk., vertragsmäßig 7 50 Mk. für einen Doppelzentner Rohgewicht. Nach dem Ergebnis der chemischen Untersuchung besteht die als Schmierseife bezeichnete Ware zu 10 Prozent aus Mineralschmieröl, während der Rest als Gemenge von Harzseife mit Fettseife dargestellt. Im Hinblick auf den überwiegenden Gehalt an Mineralschmieröl ist die Verwendung als Schmierseife ausgeschlossen. Die Beschaffenheit der Probe sowohl als auch die bei ihrer Untersuchung gefundenen Bestandteile kennzeichnen die Ware als ein Schmiermittel der Tarifnummer 266. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schmiermittel" Ziffer 2 und Stichwort „Mineralschmierfett." Verwendungszweck: Metallbearbeitung. Herstellungsland ist Österreich-Ungarn.

Tarifnummer 404. Künstliche Tülle, genannt: Oudine, als Zollsatz 260 Mk. und 800 Mk. für einen Doppelzentner. Die als künstliche Tülle, genannt: Oudine, bezeichneten Proben 1 und 2 stellen sich dar als Tülle, durch Aufgießen einer flüssigen Zelluloselösung auf einen mit einer Muster versehenen Zylinder hergestellte Erzeugnisse aus Kunstseidenmasse, und zwar wurde Probe 1 aus einer mit blauem Auge versehenen, nach Form, Lage und Größe übereinstimmenden Art von Zellen und während in der Probe 2 nach Form und Größe zwar nur zwei, nach der Lage aber drei übereinstimmende Arten von Zellen vorhanden sind. Weder von der Art der Proben 1 und 2 sind als gewebe- (tülle) ähnliche Erzeugnisse von Zellulose mit blie Gewebe zu verzollen, auf deren Nachahmungen sie sich herstellen. Die bemusterten Waren 1 und 2 sind daher als Tülle aus Kunstseide nach der Tarifnummer 404 zu verzollen. Probe 1 ist ungemustert mit 260 Mk. für einen Doppelzentner, Probe 2 als gemustert mit 800 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 15 und Stichwort „Tüll" Ziffer 2 in Verbindung mit der Anleitung für die Zollabfertigung Teil III 113. Herstellungsland ist Frankreich.

Spielgerät. Der deutsche Tarifkomm. Kommerzschied mit dem österreichischen: Jetzt kartell einen Vertrag zwecks Herstellung großer Textilunternehmen bei Österreich für gemeinsame Rechnung

Digitized by Google

Die Ausdehnung der Kunstseiden-Industrie hat auch in diesem Jahre wieder bedeutende Fortschritte gemacht, ganz besonders in Rußland, das bisher aus Importsucht seinen Bedarf in diesem Rohstoff zum Auslande bezog. Kürzlich ist in Moskau, dessen Zellstoffabrikation großen Umfang hat, mit einem Kapital von 3 Millionen Franken die „Société anonyme de Cellulose de Myasnow" begründet worden, die gleichzeitig in Moskau schon längst bestehende Kunstseidenfabrik plant ebenfalls eine Vergrößerung ihres Betriebes. Die mit dem diesem Jahre in Tumanowo in Betrieb gesetzte Fabrik von Kunstseide soll derart günstig arbeiten, daß ausländisches Kapital an die Errichtung weiterer Werke in Kuskuh-Pokro planen. Berücksichtigt man, daß auch in England und Amerika, selbst in Finnland verschiedene neue Kunstseidenfabriken errichtet werden, in Japan es sehr verwundern, daß einzelne westeuropäische Seidenfabriken infolge des Rückgangs der Ausfuhr ihre Werke gemischt haben oder zur Einstellung der Fabrikation gezwungen wurden. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß die Verwendung der Kunstseide eine immer größere wird, so daß die heute bestehenden Fabriken auch weiterhin gut bestehen werden, wie so mehr die neu hinzukommen, auch neuere Artikel, die an den Rahmen ihrer Fabrikation passen, herstellen. — Aus Belgien wird berichtet, daß in Hoogelede seit in Luxemburg je eine Interessentengruppe in der Bildung begriffen ist, welche die Herstellung der künstlichen Seide nach dem Viskose-Verfahren in großem Maßstabe betreiben wollen. — Französische Ausfuhr von Kunstseide ist in beständiger Zunahme begriffen; sie hat sich von 8300 kg im Jahre 1909 auf 164700 kg im Jahre 1910 und 179300 kg im Jahre 1911. Die französischen Fabriken sind heute in starken Nachtrage zu beschäftigen.

Hannover Kunstseide-Fabrik A.-G. Groß-Aubelin. Die erst im April 1910 errichtete Gesellschaft scheint sich so gut zu konsolidieren, daß sie die Ausgabe von 500000 Mk Vorzugsaktien in Aussicht nimmt. Damit wird beabsichtigt, bei der Gesellschaft bereits eine dritte Aktienkategorie geschaffen. Das Unternehmen, das die Umwandlung der Hannover Kunstseidefabrik G. m. b. H. in eine Aktiengesellschaft bezweckte, hat den neu seitens neuen Inhalts erst Ende 1911 begonnen, das neue Werk soll noch im Laufe der Jahre 1912 in Betrieb genommen werden können. Das Kapital beträgt 2,50 Mill. Mk., es zerfällt in 1,71 Mill. Mk Aktien A und 0,79 Mill. Mk Aktien B. Die Dividendenverteilung ist freilich heute noch nicht in Frage, hier ist nicht kompliziert, dagegen wird die B-Aktie den Eigenwert der in die Gesellschaft eingebrachten Patente darstellen und erst dividendenberechtigt sind, wenn das Patentkonto (bei der Eröffnungsbilanz 1,72 Mill.) auf 40 pCt herabgesetzt sein wird. Die Aktien A haben bis auf 6 pCt Dividende, auch einen 25proz. Amortisation des Patentkonto, die A- und B-Aktien werden einander gleichgestellt, wenn das Patentkonto einmal auf 10 pCt. abgeschrieben sein wird. Die neuen Vorzugsaktien, die jetzt geschaffen werden sollen, sollen bisher Aktienkategorien im Range vorgehen. Die Gesellschaft hat bisher wenig günstig gearbeitet; die Jahre 1910 und 1911 die Beojahre waren brachten zusammen rund 100000 Mk Verlust. Ob und inwieweit das laufende Jahr den Verlust nicht mehr wird abzuwarten sein, da auch in dieser Geschäftsperiode die Neubauten weitergeführt wurden. Den Erlös der neuen Aktien die eine dreimalige Aktienbrief gleichzeitig zum Bezuge angeboten werden sollen, dient zu Zwecken der Betriebserweiterung und zur Deckung von Unkosten. Daß die Verwaltung im diesen Zwecke von bisherigen bevorrechtigter Aktien, also zur Beeinträchtigung der Rechte und Dividendenansprüchen der bisherigen Aktionäre greifen muß, läßt erkennen, daß die Finanzierung des Unternehmens in 1910 auf recht unzureichenden Basis vorgenommen worden ist.

K. k. Österr. Handelsmuseum in Wien. Dieses vor dem Handelsministerium ins Leben gerufene Institut, das bereits Filialen in Hamburg und Mailand besitzt, hat nun auch eine solche in Magdeburg für die Provinzen Sachsen und Hannover, sowie für Anhalt und Braunschweig errichtet und Herrn Karl Cuntz seit der ehrenamtlichen Leitung derselben betraut. Die Expositur dient als Korrespondenzstelle des k. k. österreichischen Handelsmuseums der Hebung des österreichisch-deutschen Industrie- und Handelsverkehrs, die Förderung der gegenseitigen Außenhandelsbeziehungen und Interessen sowie als Auskunftsstelle über gegenseitige Absatz- und Bezugsquellen, über Handelsusancen, Zollvorschriften, über Verkehrs- und Transportverhältnisse. Die Expositur wird ferner auf Ersuchen die gütliche (kostenlose) Beilegung von Geschäftsdifferenzen übernehmen sowie durch allgemeine und spezielle Informationsberichte, insbesondere auch über neue Erscheinungen, Erfindungen usw. auf wirtschaftlichem oder technischem Gebiete eine wohlwollende Förderung des Ziele des Handelsmuseums betragen und dient auch den gleichzeitigen Interessen von Handel und Industrie, der Verbreitung deutschen Fortschritts und Erfindungen in Österreich dienen. Die Expositur übernimmt auch lokale der österreichischen Handel- und Industrieunternehmen (ebenfalls Bankspesen), ebenso den Nachweis von Vertretungen exportierender Firmen für den diesseitigen Bezirk.

Unfallverhütung.

Aus dem Bericht über die Verwaltung der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie im Jahre 1911.

Unfallverhütung im Betriebe. In der Gummifabrikation kann das Streichhaubenmaschinen, welche gummierte Stoffe herstellen, noch vielfach zu wünschen übrig, besonders insofern, daß diese Räume gewöhnlich durch herumstehende Lösegefäße oder Vorratsgefäße mit Gummilösung überfüllt sind, so daß die Verkehrswege von die Streichmaschinen und vor allem die Ausgänge häufig versperrt sind, im Falle eines Brandes in diesen Räumen schlecht zu erwartenden gefährlichen Brandes besteht dann für die dasselbe bedienenden Arbeiter eine besonders große Gefahr. Es ist daher natürlich, daß der Verhütung dieser Gefahren von seiten besonders Aufmerksamkeit zugewendet wurde, wenn auch bis jetzt mit mehr oder weniger geringem Erfolg. Als die Ursache der Entstehung der Brände kann obwohl bisher von manchen Betriebsleitern bezweifelt, mit Sicherheit die Entladung von Erdungselektrizität angesehen werden, welche sich beim Arbeiten der Maschine an gewisse Stellen bildet. In einem Großbetriebe, welches durch sachgemäße Erdung elektrische Entladungen mit Erfolg zu verhüten wollte, war es möglich, mit Sicherheit festzustellen, daß nur und allein die Entstehung von Reibungselektrizität die Ursache der Entzündung bildet, als nämlich wegen häufiger Veränderungen der Erdungsbahn an den Spreading-Maschinen für kurze Zeit entfernt werden mußten, entstanden nach jahrelanger Dauer sofort wieder Brände. Durch eine wirklich sachgemäß ausgeführte Erdung läßt sich also zweifellos eine wirksame Einschränkung der Gefahr erzielen. Das geringe Vertrauen zu der Wirkung der Erdung entstand daher bisher lediglich dadurch, daß letzteres in völlig unzureichender Weise und ohne Sachkenntnis ausgeführt war. Eine weitere Gefahr für die Arbeiter bildet die in großen Mengen von den Wärmplatten entweichenden Benzindämpfe, welche meist zu heißen Tagen in bedrohlicher Weise die Atemluft beschweren. Besonders wenn mehrere Streichmaschinen gleichzeitig in demselben Raum in Betrieb sind, ist die Belästigung so stark, daß es das Aufreißen oder Fenster und Türen ohne erzeugtes Atmosphäre schafft. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, ist man in neuerer Zeit dazu übergegangen, die Benzindämpfe durch besondere Absaugerohre, welche die Wärmplatte einfassen, unschädlich zu machen. Derartige Anlagen sind in mehreren Betrieben von der Firma Henry Schildt in Herzfeld ausgeführt worden. Als dritter Uebelstand in den Streichräumen bildet die häufig anzutreffende Ueberfüllung der die Maschinen umgebenden Räume und der zu den Ausgängen führenden Verkehrswege mit Stückgefäßen, welche Gummilösung enthalten. Es ist deshalb zu verwerfen, daß im Streichraum mehr Gummilösung aufbewahrt wird, als zur unmittelbaren Verarbeitung erforderlich ist. Alle diese Mißstände, um die Gefahren in den Streichräumen zu begegnen, lassen sich zu folgenden Leitsätzen zusammenfassen: Erdung aller einer Reibung ausgesetzten Teile der Streichmaschine, also der Abstreichmesser, Walzen, Wärmplatten usw. ausgeführt durch einen Sachverständigen, z. B. Blitzableiterinstallateur; Vermeidung jeden unnötigen Abwickelns von Tuch gummierten Stoffen vom Walzen; Absaugung der Benzindämpfe durch besondere Ventilationseinrichtung oder zum mindesten Lüftung des gesamten Raums in der Weise, daß die Lüftung sich von dem die Streichmaschinen bedienenden Arbeiter entfernt und daß diese an Fußboden angebrachte Abzugöffnungen von genügendem Querschnitt vorhanden sind; Aufstellung der Lösegefäße und Vorratsbehälter für flüssige Gummilösung in einem besonderen beschützten Raume; Freihalten der Umgebung der Maschine und der zu den Ausgängen führenden Wege von Hindernissen aller Art; Türen müssen nach außen aufschlagen und ins Freie führen; Anbringung einer Wasserbrause in Kopfhöhe welche etwa in Flammen stehenden Personen selbst in Tätigkeit setzen können, Bereitstellung nasser Tücher.

In Lackfabriken und anderen Betrieben, welche leichtentzündliche Flüssigkeiten verarbeiten und lagern, rührt sich häufig auf die Entfernung von offenen Licht- und Feuerquellen gedrungen werden. So findet man es hier und wieder immer noch Räume, welche durch gewöhnliche eisernen Oefen geheizt werden, weil die Anlage einer Dampf- oder Warmwasserheizung mit unverhältnismäßig hohen Kosten verknüpft ist. Was die Beleuchtung derartiger Räume betrifft, so empfiehlt es sich auch, diejenigen neuen Lichtstellen, welche sich außerhalb dieser Räume z. B. vor Türen und Fenstern befinden, erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken. Wiederholt sind in den letzten Jahren Unfälle dadurch hervorgerufen worden, daß Flüssigkeiten ins Freie austretend, Flüssigkeiten bezw. deren Dämpfe sich an denselben Außenbeleuchtung entzündet haben. In einem Großbetriebe besteht daher schon seit Jahren die Vorschrift, die offene Gaslichter oder dergleichen in der Nähe solcher Räume erst in einem Abstande von 3 bis 4 m von den Umfassungsmauern angebracht werden dürfen.

In Zelluloidwarenfabriken konnte immer wieder darauf hingewiesen werden, daß die an den Stanzen und Sägen abfallenden Spänen und Schnitzel sowie die beim Schleifen und Polieren entstehenden Fasern nicht regelmäßig genug zusammengekehrt, gesammelt und möglichst schnell aus den Betriebsräumen herausbefördert werden können, um entweder vernichtet oder in besonderen feuersicheren Lagerbehältern aufbewahrt zu werden.

Gummiholzfabrikation. Es ist erfreulich zu beobachten, daß jetzt auch in mittleren und kleineren Betrieben über

Digitized by Google

die Forderungen der Unfallverhütungsvorschriften hinaus. Eine dringende anzutreffen und zur Verhütung gesundheitsschädlicher Einflüsse oder Belästigungen der Arbeiter Einrichtungen wendet Industrie heute nur ein Großbetriebe. Die Erkenntnis daß die Ausgaben für derartige Anlagen zum nicht geringen Teil werbende sind und daß der dem wirtschaftlichen Kriege der Betrieb zugute kommen, dringt in immer weitere Kreise. Ein Beispiel hierfür bildet eine Zellulosewarenfabrik, die ihre Fabrikation in ein neues Gebäude verlegte und dem Feuergefahr bietenden an für die Bewegung der in den Preßräumen bekanntlich auftretenden sehr lästigen Gerüchen Sorge zu tragen. In den ersten Tagen war durch Ausbildung derart stark, daß sie den Arbeitern das Sehen erschwerte und die Kleidung durchfraß. Durch ein mittelbar Rohrsystem, welches eine genügende Menge erwärmter Luft erzeugt, ist nunmehr für die Ausbringung der Schwaden gesorgt, nebenbei bemerkt so daß die Anlagen von dem Fabrikationsrisiko mit geringen Kosten ausgeführt wurde. Charakteristisch ist die Firma die Wärmeplatten und Dampfrohrleitungen derart isoliert, daß die unnötige und kostspielige Wärmeausstrahlung, welche bisher abgeführt die Arbeiten sehr wenig belästigte jetzt beseitigt ist. Auch hier geht also die Beseitigung gesundheitsschädlicher Einflüsse Hand in Hand mit Vorteilen wirtschaftlicher Art.

Arbeitsmaschinen. An einer Zirkularsäge mit radialen ereignete sich ein merkwürdiger Unfall dadurch daß ein jugendlicher Arbeiter der die gehobelten Stäbe abnehmen sollte und zu diesem Zwecke seitwärts neben dem Schleifenstand und unweit davon auf die Mauer stieg. Der Schuh an der Ferse mußte auf die Mauer zu. Hier kam er auf die Idee den rauhen Schuh zu binden, indem dann den Fuß auf den Bett das im Range befindlichen Maschine so daß der umlaufende Schleifen ihn am Knöchel und an dem Oberschenkel in dadurch Lage gegen die Mauer drückte, erzeugte ein Oberschenkelbruch entstand. Die gefährliche Stelle wurde abgesperrt. Auf den Gedanken daß hier ein Unfall passieren könnte erfolgt allerdings gedrungen da zwischen äußerster Schleifenstellung und Mauer noch genügend Platz zum Durchgehen ist.

Schwere Folgen hatte die Explosion einer hydraulischen Presse in einer Zellulosewarenfabrik durch welche ein Arbeiter getötet und zwei andere schwer verletzt wurden. Ein Arbeiter hatte trotz strengen Verbots die Presse eigenmächtig in Betrieb gesetzt, statt, wie es Vorschrift ist, durch den Meister zu rufen. Es ist die Druckventil ein so daß durch den hydraulischen Stoß der Verschluß des Deckels abgesprengt, der Preßrahmen gebrochen und die Deckel fortgeschleudert wurde. Gegen die Wiederholung derartiger Fälle werden umfassende Vorkehrungen getroffen, die Ventile erneuert und abgeändert, die gußeisernen Rahmen werden durch schmiedeeiserne ersetzt sowie an der Rückseite des Preßzylinders ein Knallplättchen angebracht.

Trotz der Anwendung der Wasserwerke mit Momentanausrückungen konnten die Unfälle an diesen Maschinen nicht vermindert werden, da die Verletzten meist nicht selbst in der Lage waren, sie zu betätigen. Es daß jedoch angenommen werden, daß schwerere Folgen hintangehalten wurden dürften. Beim Walzen von Gummi übte ein Arbeiter mit der Hand am Gummi hängen und geriet zwischen die Walzen. Die Momentanausrückvorrichtung war in Ordnung. Der Mann hatte jedoch im Augenblick der Gefahr den Kopf verloren, so daß erst Mitarbeiter die Maschine stillstellen und ihn befreien mußten. Mehrere Finger waren verquetscht und mußten amputiert werden. Beim Entfernen von Schmutz an einer Kalanderwalze in einer Gummiwarenfabrik wurde ein Arbeiter von den Walzen erfaßt, wobei ihm die linke Hand und der Unterarm eingequetscht wurden, daß zu einer Amputation geschritten werden mußte. An einem Gummiwalzwerk wurden einem Arbeiter vermutlich drei Finger dadurch abgequetscht, daß dessen Rockärmel von den Walzen erfaßt und die Hand in dieselben hineingezogen wurde.

Einen unbeliebten Ausgang nahm ein Unfall in dem Sterilisierraum einer Gummifabrik. Dasselbe entstand Feuer, als ein Arbeiter aus einem Lösungsmittel Gummilösung entnahm; die Masse fiel das Schöpfgefäß und der brennende Inhalt fielen, so daß die brennende Lösung mit dem Fußboden in Berührung kamen. Hierbei wurde er schwer verbrannt und mußte schließlich durch eine hohe Unfallrente entschädigt werden.

Kunstgefährliche Stoffe und dienende Stoffe. In einer Fabrik chemisch technischen Produkte wurden bei der versuchsweisen Herstellung von Bakelit der Inhaber des Betriebes und ein Arbeiter tödlich verletzt. Der Lack sollte in einem emaillierten mit Außenkühlung versehenen offenen Kessel dargestellt werden. Einige Wochen vorher war ein beschädigter Kessel welcher ebenfalls vom Nebenraum aus geheizt wurde wegen Bruchs entfernt. Es war jedoch dessen Feuerung nicht einwandfrei vermauert worden, so daß durch den Aschenfall eine direkte Verbindung mit dem Nebenraume hergestellt war. Beim Zusetzen des Benzols zu dem geschmolzenen Harz dürften sich die nötlich entstehenden Dämpfe in der Feuerung im Nebenraum entzündet. Die denselben Betriebsinhaber und ein Arbeiter mußten durch die explosionsartige Entzündung der Dämpfe an schweren Brandwunden und in einigen Tagen starben. Derartige Lacke dürfen nur in geschlossenen Apparaten hergestellt und das verdampfte Benzol durch Kühler wieder verflüssigt werden. Als Fachmann hätte das der Betriebsinhaber wissen müssen.

In einer Gummiwarenfabrik explodierten Benzoldämpfe an einer Streichmaschine höchstwahrscheinlich infolge elektrischer Funkenbildung. Es ist bekannt, daß an einer Streichmaschine hohe statische Spannungen durch die Reibung der gummierten Stoffe entstehen, die dennoch beim Abnehmen des gummierten Stoffes von der Walze der Arbeiter unfähig einen Funken welcher die über der Walze lagernden Benzoldämpfe bildet, erzeugt aber auch die im Betriebsraume vorhandenen Benzolmengen explosionsartig entzündete. Das Wetter war an dem verhängnisvollen Tage besonders hell und schwül. Die Streichmaschine war älter mangelhaft geerdet, denn die Abführung der Elektrizität gemäß nicht viel genug für ihre Grundwerte. Der Boden war bei der enormen dabei Sommertemperatur eine Meter tief aufgetrocken. Durch die Explosion wurden drei Arbeiter getötet. Die Forderung einer einwandfreien Erdung solcher Streich und anderer Maschinen und Apparate an welchen Benzin und Gummi in Berührung und in Bewegung kommen ist durchaus berechtigt.

In zwei Gummifabriken traten Staubexplosionen bei der Verarbeitung von Hartgummiabfällen statt, wobei der die Apparate bedienende Mann durch die plötzlich herausschlagenden Stichflammen tödlich verletzt wurde. Bisher hatte man bei dieser Arbeit von vor all Brandgefahr gerechnet. Die Flamme bildete der Regel aus einem offenen Herd beschränkt und ist sie meistens leicht durch Ausdrücken oder Hinaustreiben des brennenden Tiegelchen löschen. Die Erfahrungen des Berichtsjahres zeigen daß sich unter diesen Verhältnissen aus dem Gemische von Hartgummistaub und Luft in den Apparaten dicht dämpfe die bei Eintritt einer Zündung explosionsartig verbrennen und machten an den dieser gefährlichen Apparaten die Anbringung besonderer Sicherheitsvorkehrungen nötig. Die Frage ob die Zündung stets durch Funkenbildung oder ob die kleinste Hartgummistaub unter gewissen Bedingungen z. B. bei hohen Temperaturen oder die besonderen Bedingungen zu leicht zur Selbstentzündung neigt, konnte bisher nicht entschieden werden.

Besonders interessant ist die Explosion eines Kessels in welchem Amylacetat das in neuerer Zeit häufig verwendete Lösungsmittel, durch Umsetzen von Amylalkohol mit Natriumacetat hergestellt wurde. Durch zeitweiliges Stillstehen des von Hand bedienten Rührwerks dieses Kessels entstand ein Siedeverzug, welcher beim Wiederingangsetzen des Rührwerks plötzlich eine so gewaltige Dampfentwicklung zur Folge hatte, daß das Gefäß zerriß und die Kesselinhalt und in die Feuerung riß. Bei dem nunmehr entstehenden Brand erlitt der im Raum beschäftigte Arbeiter schwere Brandwunden so daß ihm eine beträchtliche Unfallrente zuerkannt werden mußte.

Unfallmeldewesen. Wenn auch im allgemeinen die Unfälle rechtzeitig zur Anmeldung gelangen, so wird doch den einschlägigen Bestimmungen nicht immer in vollem Umfange Rechnung getragen. Namentlich wird nicht beachtet, daß unverzüglich die Anzeige an die Gewerbeaufsichtsbehörde, den Vertrauensmann und die Sektion zu erstatten ist. Auch die Anfertigung der Anzeigen erfolgt nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit, wodurch viele Rückfragen nach dem behandelnden Arzt, den Unfallzeugen über den Hergang und die Veranlassung des Unfalls, wie auch über das Vorhandensein und die eventuelle Nachbesserung der Schutzvorrichtungen notwendig werden. Behufs rascher Aufklärung der Unfälle und der durch die dabei gebotenen Maßnahmen erscheint eine sorgfältige Ausfertigung der Unfallanzeigen dringend geboten. In den Großbetrieben ist es im Interesse einer genauen Darstellung der Unfallhergänge fast allgemein üblich, daß die Unfallanzeige vom Betriebsleiter persönlich erstellt und nur erreichbar wird. Derartige Anzeigen unterscheiden sich meist vorteilhaft von solchen denjenigen, welche durch unbeteiligten und technisch nicht geschulten Bureaupersonal erstattet werden. — Verschiedentlich mußten jedoch anderseits die Betriebsleiter in Sprengstoffbetrieben nach größeren Explosionen erreicht werden, möglichst umgehend von den Unfällen Mitteilung zu machen, um sofort die Untersuchung vornehmen zu können, da nach vorgenommenen Aufräumungsarbeiten das Bild und die Ursachen der Katastrophe nicht mehr und die völligen Schäden erkennbar sind. Ferner mußten die Betriebe erreicht werden, die Unfallanzeigen und den richtigen Katastrophennamen zu verteilen. Es sind das Fehlen derselben oder durch falsche Nennung bei Firma, welche mehrere Betriebe haben, unrichtige Beurteilungen entstanden waren, welche unter Umständen auf die Beschäftigung einen ungünstigen Einfluß machen können. Über die Bearbeitung der Unfallanzeige selbst ist zu erwähnen, daß dieselbe vom Sektionsbureau geschieht. Möglichst bald nach Eingang der Anzeigen unterrichtet der technische Aufsichtsbeamte die einer Durchsicht, um erforderliche Fälle weitere Erhebungen anzustellen, oder etwa nötige Anordnungen über die Anbringung von Schutzvorrichtungen und dergleichen zu treffen. Nach den Unfallanzeigen werden vom Sektionsbureau Zählkarten angefertigt die als Grundlage für den Aufbau der von dem technischen Aufsichtsbeamten zu erstattenden Unfallstatistik dienen.

Technische Notizen.

Die Nitro-Kunstseide. Ueber diesen Gegenstand hat Herr Miller-Zürich eine Reihe von Aufsätzen erscheinen lassen, deren Inhalt zum Teil von Fachleuten mit Verwunderung gelesen sein wird. Es liegt nicht in meiner Absicht auf eine Kritik dieser Mitteilungen einzugehen, jedoch sehe ich mich veranlaßt bezüglich der auf Seite 245

Digitized by Google

beschriebenen Spinnverfahren einige Bemerkungen zu machen. Zur Erläuterung muß ich vorausschicken, daß Herr Mitarbeiter einige Monate hindurch Chemiker der Farbenfabriken Kunstseidewerke A.-G. gewesen ist, die damals unter meiner Leitung stand, und in der auch über Nitroglucosekunstseide gearbeitet wurde. Ich bin dieser gefragt worden, warum ich in dieser Art gearbeitet habe, während deutsche meistens das Trockenspinnverfahren bevorzugt wird. Ich möchte die Gelegenheit benutzen, erst hier über auszusprechen. Für die Wahl eines Spinnverfahrens erscheinen zwei Gesichtspunkte maßgebend zu sein, erstens die Kosten des Verfahrens und zweitens die Wiederfindung des Lösungsmittels. Bei Berechnung der Kosten ist nicht nur der Preis der Anlagegegenstände maßgebend, sondern auch die Möglichkeit einer guten Wiedergewinnung. Man lagen vor einigen Jahren, als die Fabrik in Elsterberg entworfen wurde, die Verhältnisse derartig, daß der Preis für Alkohol und Äther fortdauernd im Steigen waren, während Methylalkohol billiger war als heute. Um beim Trockenspinnverfahren eine genügend schnelle Erstarrung des Fadens in der Luft zu erzielen, muß man dekanntlich ein Lösemittel verwenden, in welchem sich relativ viel Äther befindet. Die Wiedergewinnung des Äthers und auch des Alkohols ist über bei diesem Verfahren mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, so daß der Nutzeffekt im allgemeinen kein großer ist. Für das Nitrospinnverfahren läßt sich eine geeignete Kollodiumwolle herstellen, welche sich in Methylalkohol unter Zusatz sehr geringer Mengen von Äthylalkohol gut auflöst (man dann auch gut ohne Äther arbeiten) und die Wiedergewinnung der Lösungsmittel stellt sich ohne komplizierte Einrichtungen sehr günstig. Die damalige Berechnung ergab, daß ein Unterschied in den Kosten der Lösungsmittel zwischen Trocken- und Nitrospinnverfahren dann vorhanden war, natürlich galt diese Rechnung nur für die damaligen Verhältnisse und würde in einem Lande wie z. B. Belgien, zu einem ganz anderen Resultat geführt haben. Wesentlich maßgebend für mich war aber auch die Beschaffenheit der Fäden. Es ist ja bekannt, daß die physikalische Beschaffenheit der ungetrockneten Nitrocellulose durch das Lösungsmittel beeinflußt wird. Man von der Verwendung der Methylalkohols abgelangt, so wird Gemisch von Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther schon von Dellin benutzt worden, denn derselbe war zur Erkenntnis gelangt, daß ein Zusatz von Methylalkohol die Festigkeit der Fäden beim Nitrospinnen erhöhte. Ich habe mich veranlaßt gesehen, nach dieser Richtung hin noch weiter zu gehen und habe schließlich den Äthylalkohol ganz fortgelassen und zwar aus folgendem Grunde. Für das gleichmäßige Versponnen ist es wesentlich, zuerst eine gleichmäßige Zusammensetzung des Lösungsmittels zu halten und dazu war bei Benutzung der Destillationsprodukte leichter zu erreichen, wenn man dem Gemisch kein Äthylalkohol verwendet wurde. Dann kommt noch die Methylalkohol eine viel größere Affinität zum Wasser hat und daher vollkommener aufgenommen wird. Die Fäden erstarren schnell und vertragen einen sehr erheblichen Zug beim Spinnen, wodurch natürlich der Glanz erhöht wird. Ferner zeigt sich, daß die Zugfestigkeit der fertigen Seide und die Widerstandsfähigkeit gegen Nässe im Kunstseide recht erheblich war. Man darf eben bei Beurteilung dieser Verfahren nicht von einem Standpunkte allein ausgehen, sondern muß alle Faktoren zu berücksichtigen, welche die Qualität beeinflussen. Nitrobehl bemerkt, macht daß der Kostenpunkt der Lösungsmittel nicht nur bei der Nitrozellulose zu berücksichtigen sondern auch bei der Herstellung der Viscosekunstseide denn man beobachtet, daß die Beschaffenheit der ausgefällten Produkte abgesehen von dem Reifungszustand der Lösung auch von der Art der Auflösung der Zellulose abhängig ist. Ich möchte auch wohl kaum erwähnen, daß die Spinnereien nun nicht so eingerichtet waren, wie dies aus Figur 1—3 Seite 358 ersichtlich ist. Es ist selbstverständlich, daß eine Verfahren die Öfen im Wasser befindlich mußte.

Dr. Arnold Bernstein (Chemnitz 1. S.).

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39b. F. 34110. Verfahren zur Destillierung leicht verarbeitbarer Massen aus Nitrozellulosen. — Dr. Heinrich Fayer & Co. in Leverkusen. — 24. III. 11.

12o. E. 15381. Herstellung eines in reiner Chloroform unlöslichen Zellulosenitrats. (Zus. z. Anm. E. 14616). — Dr. Artur Eichengrün in Berlin. — 27. XII. 09.

Erteilungen.

29a. 251593. Mit Erweiterung versehene Düse für Kunstseidespinnmaschinen. — Heinr. Franke Chemnitz und Walter Müller, Köln a. Rh. — 3. IX. 11.

29b. 251596. Verfahren zur Herstellung einer dickflüssigen und hochprozentigen Lösung von ammoniakalischer Kupferoxyd. — Henry Dreyfus, Spondon, Derby und Vaughan Cornish, Manchester. — 1. I. 11.

5de. 250[illegible]. Kegelförmige Verschlußkappe für Holzfaßhähne. — H. Bünger, Dresden, Bannerstraße 6. — 4. XI. 10.

81c. 250035. Papierstoffholländer mit derselben Trege und am Ende des mittleren Trogkanales angebrachter Mischwerk. — Wilhelm Kedner, Düren. — 8. IX. 11.

81b. 250037. Vorrichtung zum Ausstreichen von Gewebe in der Breitenrichtung. — Friedrich Anna und Charles Fabrik, Mülhausen i. Els. — 28. V. 11.

12o. 250743. Verfahren zur Herstellung von Camphen aus Borneol oder Isoborneol. — Dr. C. Radit & Co., Hamburg-Wandsbek. — 7. XII. 11.

12o. 251100. Verfahren zur Darstellung der Chloranlagerungsprodukte von olefinischen Kohlenwasserstoffen. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 7. VI. 11.

12o. 251216. Verfahren zur Darstellung von Isoprenen. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 13. V. 11.

12o. 251017. Verfahren zur Darstellung von Erythrin. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 11. I. 11.

22b. 251230. Vorrichtung zum Kochen von Lumpen usw. mit einer in einem festen Gehäuse rotierenden, gelochten Karbonsäuretrommel. — Fa. H. Schlieg, Maschinenfabrik, Vohwinkel-Elberfeld. — 28. IX. 11.

22a. 251035. Stift-Vorrichtung für Kopfdrehbänke. — Carl Spindel, Maschinenfabrik, G. m. b. H., Stuttgart. — 11. V. 11.

22b. 250490. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Kautschuk. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld. — 12. IX. 09.

22b. 250420. Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz brauchbaren Produktes. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld. — 8. VIII. 11.

Gebrauchsmuster.

34a. 414410. Gegen deminiertes Glaskapillar für Glasgefäße, Fläschchen zum dichten Einsetzen in demsprechend konfektionierte Metall-, Glas- usw. Aufnahmebehälter. — A. Schilling und G. Zimmermann in Stützerbach i. Th. — 24. VI. 12.

39a. 514846 bis 514862. — Stange zur Herstellung von Schmuckkämmen. — Stadt Pirgis Zellulosewarenfabrik, Kommanditgesellschaft, Gebrüder Lux in Pirgis. — 21. XI. 11.

39a. 414746. Messer für Kunstwaren. — Stadt Pirgis Zellulosewarenfabrik, Gebrüder Lux in Pirgis. — 5. VII. 12.

42a. 520121. Vorrichtung zur Bearbeitung (zum Ausbohren, Fräsen etc.) von Kopfplatten und anderen Werkstücken aus Hohmaterial. — Sylbe & Pondorf, Schmölln, S.-A. — 14. XII. 11.

Oesterreich.

Aufgebote.

39d. A. 86/12. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Darstellung von Indigo und Erythrin, indem man die durch eine Alkylierung aus α-β-Dimethylchinolin und α-Methylchinolin erhältlichen quaternären Ammoniumhalogenide bezw. Ammoniumhydroxyde nach dem Abbauverfahren von A. W. Hofmann in α-β-Dimethylchinolin und α-Methylchinolin überführt und diese abermals derselben Abbaumethode unterwirft. — 4. I. 12. (20. I. 11).

49b. A. 8367/11. Rudolf Lindblom & Söhne in Wien. — Färben bezw. Brünieren von Knochen, Elfenbein, Meerschaum, Horn u. dgl. gemäß Pat. 46439. Die in Färbenden Stoffe werden den Dämpfen der trockenen Destillation von Stärke, Dextrin, stickstoffhaltigen Stoffen etc. ausgesetzt. — 5. X. 11.

29a. A. 7860/11. Th. Stapelkamp in Essen, II. Direktor in Verviers, V. de Sagnes-Meerbeek in Brüssel. — Vorrichtung zur Herstellung von dunkelfarbigen Fäden, bei welcher die mit der Spinnlösung entstehende Lösung in mehreren Bade zwecks ergänzt ist. In flüssiger Strömung befindlichen Bädern hängen der Wird, wobei die Bäder von mehreren gut rande hängen, unter sich gegenseitig geneigten Rinnen gebildet sind, in welche die Lösungsmittelgleichgewichtsbedingt. — 10. 9. 11.

33d. A. 1414/17. J. Pinck in Berlin. — Verfahren zur Kondensation mit einer Aldehydverbindung, insbesondere Schiff'sche, wobei die mit einer Zellulose- oder Nitrozellulosebehandlung hergestellten bezw. abgetrennten Stücke nach dem Trocknen einer Nachbehandlung mit Schwefelsäure unterworfen werden. — 12. II. 12. (8. d. 11.)

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Rudolf Ditzelmüller in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Lösl, Kgl. Hofbuchdruckerei in München.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunsthärzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Doktor Dr. Ernst Berl (Tübingen), Professor Max Bolduan (Würzburg), Professor Dr. E. Brennert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Dittmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Hüttenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fecht (Berlin), Dozent Ing. Baumeister M. Gerstmayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Hartleb (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jenigen (Pawlowski Posad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. G. Rausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Salda (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. Oktober 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich 1 mal (1. u. 15.) 16—20 Seiten stark. Bezugspr. jährlich 6 M. Bestellungen durch jede Buchhandlung oder Postanstalt. Ausland M. 10. Einzelnummer Heft 60 Pf. Anzeigenpreis 40 Pf. für die 8 viergesp. Petitzeile. Zusendungen an die Redaktion Dr. Escales, München, Wittelsbacherstr. 20. Verlag Oswald Mönchmeyer, Leipzig, Prof. Meyer-Str. 20. | 2. Jahrgang Nr. 19

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ueber die Veredlung der Textilstoffe.

Von Prof. Max Brüllen Würzburg.

Einen sehr wichtigen Zweig der Textiltechnik umfassen die sogenannten Ausrüstungsarbeiten. Bekanntlich sind die vom Webstuhl kommenden Waren nur in sehr seltenen Fällen tragfähig, verkaufsfähig und markfähig. Sie müssen je nach der Art des verwendeten Webmaterials noch einer mehr oder minder großen Reihe von Arbeiten unterworfen werden, welche alle den Zweck haben, die schon vorhandenen edlen Eigenschaften der Rohmaterialien noch mehr zur Geltung zu bringen und die Waren für den Gebrauch geeigneter zu machen. Diese Arbeiten, welche sich in mechanische und chemische Behandlungsweisen gliedern, pflegt man unter dem Namen „Appretur" zusammenfassen[1]). Durch das „Appretieren" (von dem lateinischen Worte adparare = d. h. herrichten[2]) werden mithin den Garnen und Geweben usw. gewisse Eigenschaften verliehen, welche sie vorher entweder gar nicht oder doch nicht in dem Maße besaßen, wie sie der Handel verlangt. Die Ausrüstungsarbeiten (Appreturarbeiten) und Veredlungsarbeiten bezw. Vollendungsarbeiten, welche man bei Textilstoffen jedweder Art in Anwendung bringt, bringen der Appretur erhalten die Gewebe und Stoffe ein gefälliges Ansehen und präsentieren sich beim Verkauf möglichst schön und vorteilhaft. Auf die mechanische Behandlung der Stoffe, welche einen erheblichen Teil der Appreturarbeiten ausmacht, kann in vorliegender Abhandlung nicht näher eingegangen werden. Bekanntlich sucht man den zum Verweben bestimmten Garnen durch Aufteigen geeigneter Mittel (Schlichten) eine gewisse Glätte, Geschmeidigkeit, Verstärkung, den Haltbarkeit usw. zu erteilen und bei den Geweben wird fast immer nur die Oberfläche mit verschiedenen chemischen Substanzen (Appreturmitteln u. dgl.) behandelt, um der Ware einen besonderen Grad von Glanz, Glätte, Weichheit, Geschmeidigkeit usw. zu verleihen. Die Art der Zurichtung (Veredlung) einer Ware ist abhängig von dem Zweck, zu welchem sie später verwendet werden soll. Zur Veredlung der verschiedenartigen Gewebe und Gespinste dienen die Appreture und Schlichtemittel. Nachstehend sollen diese Mittel (hauptsächlich neuere) bezüglich ihrer Eigenschaften und ihrer Anwendung besprochen werden. Eine Besprechung solcher Substanzen, deren man auch zur Imprägnierung von Geweben und Garnen behufs Erzielung von Wasserdichtigkeit und Flammensicherheit bedient, ist nicht beabsichtigt.

Man kann die zum Appretieren und Schlichten benützten Verbindungen folgendermaßen gruppieren:

1. Verschiedene Stärkearten. Stärke enthaltende Mehle, Dextrin (aus Stärke erzeugt), sogenannte Stärkepräparate (aus Stärke hergestellt), Pritamol (aus Reis hergestellt), Diastafine, Gummiarten, Tragant, Tragasol, Leim (Gelatine), Glykoin (gesetzlich geschützter Ersatz für Tragant und Leim[3]), Glykose (Traubenzucker), Pflanzenschleime (vegetabilische Gallerten, Norgine), Albuminkörper, Harze, gewisse Wachsarten. Alle vorerwähnten Mittel dienen zum Steifen, Glänzen, Griffigmachen (z. B. Glykoin) und besitzen auch klebende Kraft (Gummi, Leim).

2. Fettkörper (Talg usw.), Paraffine, Glyzerin, Seifen, (Monopolseife von Stockhausen & Traiser, Krefeld, Dudaga-Seife usw.), Tierischer Öl, Seifenöl[4]) (besonders als Ersatz für Fett, Öle, Glycerin). Diese Verbindungen verwendet man dazu, um Stoffe weich, glänzend und geschmeidig zu machen, besonders soll durch diese Mittel der harte Griff gesteifter (gestärkter) Stoffe gemildert werden. Sie dienen aber auch dazu, um etwaige Füllmittel (Salze) besser binden zu können. Durch einen Zusatz von Monopol

[1]) Schultze: Fibrillen der Appretur etc. Diss. Leipzig 1912.
[2]) Ruffin: Appretur- und Imprägnierungsmittel. Berlin (Berg & Schoch).

[3]) Krefelder Seifenfabrik Stockhausen & Traiser.
[4]) F. Dannert, Barmen.

Digitized by Google

seife (zur Schlichte- bzw. Appreturmasse) erzielt man bei Baumwollwaren Weichheit und vollen Griff. Die Haltbarkeit der zur Baumwoll- und Wollappretur verwendeten Mischungen wird durch Beifügung von Monopolseife gesteigert.

3. **Beschwerungs- und Füllmittel.** Hierher gehören: China-Clay (kieselsaure Tonerde, ein feiner weißer Ton), Kalksalze (Gips usw.), Barytsalze (Schwerspat, Bariumkarbonat), Zinkverbindungen (Zinkchlorid, Zinkoxyd) und besonders Magnesiumverbindungen [Magnesiumoxyd (Magnesia), Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Magnesiumsilikat (Talk)]. Von hygroskopischen Substanzen sind hieher zu rechnen Glyzerin und Glykose. **Hygroskopisch** sind auch die Magnesiasalze wie Magnesiumchlorid und Zinksalze (Zinkchlorid). Von den letzteren darf man nicht zuviel verwenden, da sonst die Waren an feuchter Luft nass und klebrig werden.

4. **Antiseptische (fäulniswidrige) Mittel.** Diese werden den Appreturmassen beigefügt, um deren Haltbarkeit zu steigern und Pilz- und Schimmelbildung zu verhindern. Als die besten sind anzuführen: Zinkchlorid, Zinksulfat, Salizylsäure, Betanaphtol, Formalin. Es werden auch noch andere Körper wie Kampfer, Borax, Borsäure, Tannin usw. benützt, welche aber zur Erreichung des genannten Zweckes weniger gut geeignet sind.

5. **Mittel zum Nuancieren und Färben der Appreture** sind Ultramarinblau, Pariserblau, Mineralfarbstoffe (Eisenoxyd, Ockerarten, Manganbraun, Meunige u. dgl.), Salizylsäure usw. Ultramarinblau wird benutzt, um den gelblichen Stich eines Stoffes in mehr oder weniger reines Weiß zu verwandeln. China-Clay und auch andere in der Appretur verwendete Substanzen absorbieren Ultramarin, Pariserblau und die übrigen Farben dienen dazu, um einem weißen oder bedruckten Stoff eine bestimmte Färbung zu erteilen oder bei einer gefärbten Ware damit nicht ihre Färbung durch eine dazukommende weiße Appreturmasse eine Trübung erleide.[1])

Wie schon früher erwähnt wurde, sollen in dieser Abhandlung hauptsächlich **neuere Appreturen** und **Schlichtmittel** einer näheren Betrachtung unterzogen werden. Aus Gruppe 1 der vorliegenden Einteilung ist das schon seit längerer Zeit im Handel befindliche zirupartige Produkt, genannt „**Diastaforin**"[2]), zu nennen. **Diastaforin** ist in warmem Wasser völlig löslich und die Lösung, welche viel Zucker sogenannte Achroodextrine, Extraktivstoffe und unwesentliche Mineralsubstanzen enthält, verhält sich indifferent gegen vegetabilische und animalische Fasern, sowie gegen natürliche und kunstseidene Farbstoffe. Das Präparat wird wegen seiner Diastasegehalte besonders als Entschlichtungs- und Verzuckerungsmittel verwendet; man benutzt es aber auch **zur Herstellung von Schlicht- und Appreturmitteln**. Zu letzterem Behufe wird aus Stärke unter der Einwirkung von Diastafor ein Pflanzenleim erzeugt, der aus löslicher Stärke, Dextrin und etwas Maltose besteht. Durch längere oder kürzere Einwirkungsdauer von Diastafor auf Kartoffelmehl lassen sich leicht verschiedene Effekte in der Appretur erzielen, je nachdem diese weicher, harter oder elastischer ausfallen sollen. Den mit Hilfe von Diastafor hergestellten Schlichten und Appretmassen ist auch der Fertigstellung (Fertigkochen) stets ein antiseptisches Mittel (Chlorzink, Formalin usw.) beizufügen. Man verwendet Diastafor für alle Zwecke der Schlichterei und Appretur. Zur **Herstellung vieler, im Handel unter verschiedenen Namen vorkommender Appreturmittel** wird Stärke mit Chemikalien (Natronlauge, Chlorkalklösung, Natrium-Hypochloritlösung) aufgeschlossen; bei Verwendung von Natronlauge neutralisiert man den erhaltenen wasserhellen Kleister nach längerem Stehen mit Säuren, während bei Anwendung von Chlorkalklösung der Ueberschuß an Hypochlorit durch Kochen zerstört wird. Die **aufgeschlossenen Stärken** sind Präparate, welche eine gute **Durchdringungskraft** besitzen; man kann mittels derselben den **Geweben einen festeren Griff** erteilen. Im Handel kommen sie gewöhnlich in Form von grauweißen zähflüssigen etwas durchscheinenden Massen vor, welche sich — in Wasser aufgekocht — fast klar auflösen. Zur Bereitung der unter der Bezeichnung „**lösliche Stärken**" im Handel **beliebten Produkte**, welche sich in Wasser beim Erwärmen **völlig** auflösen, dienen verschiedene chemische Behandlungsweisen. Man läßt auf unverkleisterte Stärke Säuren, Alkalien, Chlor und Oxydationsmittel (z. B. Ammoniumpersulfat, Perborat usw.) einwirken. Neuerdings kommen **lösliche Stärkeprapurate** im Handel vor, die aus Estern der Stärke mit organischen Säuren (z. B. **Fekulose**) oder aus Estern der Stärke mit organischen und anorganischen Säuren (z. B. **Amylum**) bestehen, sie finden Verwendung als Schlichtmittel. Im allgemeinen benutzt man die löslichen Stärken in Verbindung mit Dextrin, gewöhnlicher Stärke und Wachs; sie **verleihen den Waren Weiche und erhalten den natürlichen Glanz**. „**Protamol**" (pat.) ist ein aus Reis hergestelltes Produkt, welches in Form eines weißen oder schwach gelblichen Pulvers seit einigen Jahren im Handel vorkommt. Er enthält neben Reisstärke aufgeschlossener Protein (ca. 9% Pflanzeneiweiß, Kleber), Fett (1%) und Wasser (9%). Man verwendet **Protamol als Klebemittel** und als **Appretur- und Schlichtmittel**. Der bei 60—70° mit Wasser entstehende Kleister haftet sehr gut auf Papier, Pappe, Holz, Textilstoffen usw. Zur Herstellung des Kleisters verrührt man Protamol mit kaltem Wasser, gießt die Mischung unter Umrühren in kochendes Wasser und läßt dann einige Minuten aufkochen. In seiner **Wirkung** steht **Protamol zwischen Dextrin und Stärke**; es verleiht den Geweben **natürlichen Griff**, die appretierten Waren erhalten beim Kalandrieren und Mangeln schönen **Glanz**. Protamol verhält sich indifferent gegen Farben und dient als Appreturmittel für Baumwoll-, Halbleinen- und Leinenwaren (Stärke und Dextrinzusatz) für Buntgewebe, einfärbige Waren usw., auch zum Schlichten baumwollener Ketten, zum Leimen wollener Ketten u. dgl. ist es gut brauchbar. In neuerer Zeit kommen im Handel zu Appreturzwecken empfohlene Präparate vor, die als „**Norgine**" bezeichnet werden. Man gewinnt die „**Norgine**", welche zur Gruppe der Pflanzenschleime gehören, aus Meeresalgen (Tangarten). Im Handel finden sich diese Präparate in verschiedener Form, z. B. als gelbe, spröde Lamellen, die in heißem Wasser zunächst stark aufquellen und dann bei längerer Behandlung einen gleichart gen Schleim liefern. Zu den der Gruppe der Pflanzenschleime **zuzuzählenden Produkten** gehört die im Handel vorkommende „**Griffenage**"; hieher ist auch ein nur den Samen des Johannisbrotbaumes hergestellter Produkt zu rechnen, welches seit einigen Jahren unter dem Namen „Gummi Tragasol" im Handel vorkommt. Tragasol (pat.[3]) wird in der Appretur und Schlichterei benützt.

[1]) Rottler: Appretur- und Imprägniermittel, Berlin. Verlag von Berg & Schoch.

[2]) Diastaforin Akt.-Gesellschaft, München II.

[3]) D. R.-P. 189515 Kl. 22h, Gum. Tragasol Co. Lt. Hooton Cheshire.

Digitized by Google

es steht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Tragant sehr nahe. Glanz-Appretin*) ist ein im Handel vorkommendes, besonders für die Appretur von weißen, gefärbten und bedruckten Baumwollwaren geeignetes Präparat; es ist weiß, von salbenartiger Konsistenz und besitzt einen an Wachs erinnernden Geruch. Man gebraucht dieses Produkt hauptsächlich als Zusatz zu den diversen Stärkesorten (Kartoffel- und Reismehl, Weizen- und Maisstärke), und es wird je nach der Anwendung (25—30 Teile Glanz-Appretin auf 100 Teile Stärke) ein weicher, geschmeidiger, wie auch fixierter, knitschender Griff, sowie ein für natürlichen Glanz erzielt. Auch durch Zusatz von sogenanntem Glanzgummi, bezeichnet als „Sinoline"*), zu Stärke kann man verschiedenen Webwaren, besonders Damastgewebe, Brillantine, Piqué, Futterstoffen, sowie auch Shirting und Leinwand einen seidenartigen Griff und Glanz, sowie Weichheit, verleihen. „Sinoline" kommt in Form einer weißen, dick zähflüssigen, klebrigen, glänzenden Masse vor, die in heißem Wasser löslich ist. Behufs Herstellung eines mittelschweren, gut glänzenden Apprets (100 Liter) wird z. B. Sinoline (1,5 kg) in heißem Wasser (7,5 Liter) völlig gelöst und diese Lösung gießt man in jenes heiße Wasser (80 Liter) in welchem die Stärke (15 kg) gekocht werden soll. Die Stärke wird in das mit der Gummilösung versetzte Wasser gegeben und dann gekocht. (Fortsetzung folgt.)

*) Louis Hinner in Zwickau.

*) Bernfeld und Rosenberg in Wien.

Tabellarische Uebersicht über die aus der Patentliteratur bekannten Verfahren und Vorrichtungen zum Vulkanisieren des Kautschuks, der Guttapercha oder dgl.

Zusammengestellt von Dr. Oskar Kersch, Berlin.

Unter Vulkanisierung des Kautschuks und der Guttapercha versteht man bekanntlich das Behandeln der genannten Stoffe mit Schwefel oder Schwefel abgebenden Verbindungen bei erhöhter Temperatur, zum Zwecke, ihre Widerstandsfähigkeit gegen tiefe und hohe Temperaturen sowie Chemikalien zu erhöhen.

Im Nachfolgenden sei eine tabellarische Uebersicht über die hierbei in Frage kommenden Verfahren und Vorrichtungen, soweit solche aus der Patentliteratur bekannt geworden sind, gegeben.

I. Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschuk oder dergleichen.

a) Anwendung von Schwefel.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Pat.-Nr.		
9953/1843	Hancock	Eintauchen in geschmolzenem Schwefel, oder Erhitzen eines Kautschuk-Schwefelgemisches
10027/1844	Newton	Erhitzen mit Schwefel
10270/1844	Brockedon	" " "
10550/1845	Bremner	" " "
10693/1845	Keene	Eintauchen in geschmolzenem Schwefel oder Aussetzen des Kautschuks Schwefeldämpfen.
11875/1847	Hancock	Erhitzen mit Schwefel.
12007/1847	"	" " "
12126/1848	Hancock und Fenton	" " "
12262/1848	Hancock	Erhitzen von Guttapercha mit Schwefel
12407/1848	Nielsen	Erhitzen des Kautschuks mit Schwefel.
12986/1850	Richards, Taylor und Wylde	Kautschuk wird in einer alkalischen Schwefelsulfidlösung gekocht.
13063/1850	Siemens	Erhitzen der Kautschuks mit Schwefel.
13178/1850	Newton	" " " " "
13642/1851	"	" " " " "
14306	Peele	" " " " "
14348		
0		
18		
19		
84		
25		

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Pat.-Nr.		
30	Peele	Kautschuk mit Schwefel erhitzen
38		
37		
43		
163		
1018	Goodyear	Erhitzen der Kautschuks mit Schwefel
1040		
1043		
1094		
2067		
2068		
2069		
2406/1853	Gidley und Menchemp	" "
2430/1853	Jeffreys	" "
2933/1853	Goodyear	" "
1020/1854	Johnson	" "
106/1855	Johnson J. H.	Der Kautschuk oder die Kautschukartikel werden in ein offenes Bad von geschmolzenem Schwefel eingetaucht.
878/1859	"	Den zu vulkanisierenden Kautschuk gegenständen wird vor dem Formen Schwefel einverleibt oder der Kautschuk wird in Schwefelkohlenstoff gelöst und in die Formen eingeflochten. Dann werden letztere durch Dampf erhitzt. Auch kann nach Vorschrift des britischen Patentes Nr. 801/1858 verfahren werden.
1149/1855	"	Der Kautschuk oder die Guttapercha werden auf gravierten oder glatten Glasplatten vulkanisiert.
335/1856	Tetzner W. A.	Dem zu vulkanisierenden Kautschuk werden außer Schwefel geringe Mengen Wismut oder Blei zugemischt.
500/1856	Jeffreys J. A.	Kautschuk wird mit einem Schwefelüberschuß auf Glas- oder Metallplatten vulkanisiert, in Streifen geschnitten, durch Erhitzen erweicht und dann zwischen geheizten Walzen gerollt oder gehämmert.
524/1856	Tetzner W. A.	Elastischer und haltbar Temperaturen beständiger Kautschuk wird erhalten durch Erhitzen des letzteren unter Zusatz von Wismut, Zinkoxyd und Schwefel.

Digitized by Google

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
945/1857	Johnson, J. H.	Kautschuk wird in Stücke zerschnitten, mit Schwefel (einzerteilter Kohle oder Holzmehl (Rosenholz oder Mahogoni) zu Platten gewalzt und mittels Hochdruckdampf auf Zinn- oder Glasplatten erhitzt.
1706/1857	Day, H. H.	Kautschuk oder Guttapercha werden mit Schwefel und Pfeifenton oder einem anderen gummiähnlichen Material gemischt erhitzt.
2497/1857	Lejeune, R. A.	Kautschukplatten werden in geeigneten Formen mit Schwefel erhitzt und dann in ein Bad von geschmolzenem Schwefel eingetaucht oder in einem Dampfbad behandelt.
777/1858	Farmer, E. T.	Gewebe werden auf beiden Seiten mit Kautschuk oder Guttapercha versehen und vulkanisiert.
1280/1858	Dunlop, J. M.	Walzen oder Kerne werden mit Kautschuk bedeckt und dann vulkanisiert.
1609/1858	Putnam, C. S.	Kautschuk wird unter Druck mittels Dampf vulkanisiert. Apparatur
1126/1858	Rahga, N. B.	Fein zerteilter vulkanisierter Kautschuk wird in Wasser bis zur Plastizität gekocht.
1653/1858	Johnson, J. H.	Kautschuk wird gereinigt, mit Alkali behandelt und mit Schwefel auf 27h bis 300° F erhitzt.
2061/1858	Hayes, L.	Kautschuk oder Guttapercha werden gemalen, mit Schwefel gemischt und auf Drähte aufgebracht und schließlich auf 300° F erhitzt.
2280/1858	Cowper, C.	Kautschuk oder Guttapercha werden mit anderen vulkanisierbaren Gummis erhitzt.
2933/1858	Lerolar, M. L. J.	Kautschuk wird in Formen verschiedener Art gebracht und dann vulkanisiert.
2955/1858	Washbrook, A. R. und Daniels, J. M.	Geformter Kautschuk wird vulkanisiert.
193/1859	Childs, J.	Kautschuk oder Guttapercha werden mit Schwefel gemischt geformt und durch Dampf erhitzt.
981/1859	Silver, H. A.	Drähte werden mit Kautschuk und evt. Schwefel bedeckt und durch geschmolzenen Schwefel hindurchgeführt.
1239/1859	Childs, J.	Kautschuk oder Guttapercha wird in einem Kalkhydrat oder einer anderen hydratischen Substanz enthaltenden Gefäß erhitzt.
1818/1859	Bousfield, G. T.	Gummi wird kalt mit Schwefel verknetet und 4—8 Stunden auf 290° F erhitzt.
2637/1859	Pitman, J. T.	Kautschuk- oder Guttaperchaöl werden in einem Metallbad (Wismut, Blei und Zinn) auf 225—275° F erhitzt.
2678/1859	Newton, W. E.	Treibriemen oder dgl. werden aus Gewebe und Kautschuk oder Guttapercha hergestellt und vulkanisiert.
207/1860	Dale, T. B.	Metallplatten werden auf beiden Seiten mit Kautschuk(platten) versehen und vulkanisiert.
944/1860	Richard, A. C.	Gewebe werden mit Kautschuk oder dgl. bedeckt und vulkanisiert oder Treibriemen
1777/1860	Natrat, J. B. J.	Kautschukröhren u. dgl. werden in zwei Abschnitten vulkanisiert
1873/1860	Pitman, J. T.	Kautschuk-Gewebekombinationen werden durch Dampf unter Druck vulkanisiert.
1957/1860	Newton, A. V.	Vulkanisierter Kautschuk wird gemahlen in vegetabilischem Teer oder Harz bei intensivrührendem eingelegt dann mit Kautschuk gemischt und vulkanisiert
1961/1860	"	Aus Kautschuk und Gewebe hergestellte Treibriemen werden auf geheizten Walzen vulkanisiert.
569/1861	Silver, H. A. u. Gullin, R.	Vulkanisierung von auf Gewebeunterlagen erzeugtem Kautschukkörpern.
697/1861	Rennie, R. A.	Kautschuk wird mit Fettstoffen in Pastenform gemischt, in einer gewöhnlichen Kautschuklösung gemischt, geformt und auf 300—335° F erhitzt.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
2516/1861	Daggs, J. und Parker, J. T.	Kautschuk wird gebleicht und vulkanisiert
2571/1861	Fourrier, T.	Vulkanisierter Kautschuk wird zwischen auf 120° F erhitzten Walzen gemahlen, mit Guttapercha und Schwefel gemischt, geformt und dann 1½ Stunden auf 300° F erhitzt
2800/1861	Shepard, W. A.	Kautschuk und Guttapercha werden gewaschen zerkleinert und in einem Kessel bei 300—400° F mit Schwefelkohlenstoff behandelt.
1542/1862	La Rallibe, E. de	Kautschukplatten werden gepreßt und gleichzeitig vulkanisiert.
1924/1862	"	Kautschukröhren werden in einer dampfgeheizten Presse vulkanisiert.
2045/1862	Dale, T. B.	Kautschuk und Schwefel werden zu Platten geformt und der Einwirkung von kochendem Wasser oder Dampf ausgesetzt
2616/1862	Fuller, J.	Drähte werden mit Kautschuk und Schwefel überzogen und erhitzt.
985/1863	Ford, A. und Rigg, R.	Vulkanisierter Kautschuk wird mit Alkali behandelt, pulverisiert und durch Dampf vulkanisiert.
1606/1863	Jennings, J. G. und Lauterer, M. L. J.	Kautschukgegenstände werden vulkanisiert.
2430/1863	Hutchinson, H.	Kautschuk wird in einer Form deren Mantel mit überhitztem Dampf beheizt wird, vulkanisiert.
2336/1864	Rirchle, J. H.	Gemisch von Kautschuk und Guttapercha wird mit 4—5% Schwefel auf 300° F 3—4 Stunden lang erhitzt zu Vulkanit.
176/1866	Rivers, R. F.	Anwendung eines Gemisches von gekochtem Leinöl oder dgl. und Schwefel zum Vulkanisieren von Kautschuk.
1257/1865	Mayall, F. J.	Kautschuk oder Guttapercha werden mit 6 Teilen Schwefel auf 16 Teile Gummi auf 235° 3 Stunden lang erhitzt zu Sterotypplatten.
3347/1865	Silver, H. A.	Mit Kautschuk überzogene Kabel werden in Dampfkesseln erhitzt.
1237/1866	Bourne, S.	Kautschukkörper werden mit Holzkohle desodorisiert und gleichzeitig dem Vulkanisationsprozeß unterworfen
1760/1868	Gray, M.	Mit Kautschuk überzogene Kabel werden in einem mit zwei Oeffnungen für die Kabelenden versehenen Kessel unter Dampf vulkanisiert.
2600/1874	Lahr, W. R.	In Formen gebrachter oder Schwefel gemischter Kautschuk wird an einer hydraulischen oder anderen Druck mit Dampf erhitzt
5064/1876	Dunnderdell, R.	Mit Schwefel gemischter geformter Kautschuk wird mittels bei Niederdruck überhitzten Dampf erhitzt
1393/1877	Bobby, J. H.	Mit faserigem Material versetzter Kautschuk wird in einer erhitzten Presse vulkanisiert.
2973/1879	Campbell, J. S.	Vulkanisieren von Kautschukplatten mittelst Dampf unter Druck.
47/1880	Garner, H.	Kautschuk wird in Gemisch mit Kampfer und Schwefel in geschlossenen Gefäßen in Alkohol erhitzt
787/1881	Rowley, T.	Geformter mit Schwefel gemischter Kautschuk wird in alkalischen Lösungen erhitzt.
3493/1881	Mills, B. J. H.	Hohle Kautschukartikel werden in Wasser unter Druck erhitzt
2561/1882	Johnson, J. H.	Schwefel wird in Lösungen von inerten Salzen (Ca Cl₂, K₂ CO₃, Na C₂ H₃ O₂ KNO₃) Glycerin oder in Oele eingerührt und dann die zu vulkanisierenden Kautschukartikel in Formen über Gewebe in dem Gemisch eingetaucht bei 1h oder 150° C.
7614/1884	Wilhelm, F.	Kautschuk wird mit 2—3% Schwefel gemischt, geformt und mit Dampf bei 330—300° F erhitzt.
10055/1885	Seabury, F. W.	Der Kautschuk wird mit überhitztem Dampf in einer erhitzten Kammer vulkanisiert.

Digitized by Google

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat.-Nr.		
7811/1886	Mills, B. J. B.	Mit Kautschuk überzogene Kabel werden im Dampf bei 450° F. 40 Minuten lang erhitzt.
16775/1886	"	Kautschukblätter werden mit gepulvertem Schwefel bedeckt, erwärmt und in Wasser mit Dampf bei 1—4 Atm. 30—35 Min. lang behandelt.
4949/1887	Wand, A. M.	Mit Kautschukschwamm bedeckte Kabel werden in gespanntem Zustande mit Dampf behandelt.
10435/1887	Thams, H.	Mit Bleispänen versehene Kautschukplatten werden unter Druck in Formen, die in einem Dampfzylinder untergebracht sind, auf 300° F. erhitzt.
394/1888	Wilhalt, F.	Kautschuk wird mit in Gegenwart eines Fettes, Harzes oder dergl. geschmolzenem Schwefel gemischt.
9823/1898	Klak, W.	Kautschuk wird mit Schwefel auf etwa 300° F. erhitzt.
17197/1898	Pawalit, C. A.	Der zum Vulkanisieren verwendete Schwefel wird mit einem Jod- oder Bromsalz und Anilin oder dergl. vermischt, wodurch dem Kautschuk eine beträchtliche Transparenz verliehen werden soll.
3592/1901	Johnson, J. H.	Luftschläuche werden im Innern durch Dampf vulkanisiert.
3565/1906	Kirkhandum, J. C.	Aus Terpentin oder dergl. gewonnene Oele vom spez. Gew. 0,955 oder ihre Hydrochloride werden mit oxydierenden und ev. chlorierenden Agentien behandelt. — Mit Schwefel verwendbare Vulkanisiermittel.
2611/1905	Kleinhandler, J. und Marx, A.	Auf beiden Seiten mit Kautschuk überzogenes Papier wird vulkanisiert.
11494/1907	Kadlar, H.	Naphthalin und Schwefel werden zusammengeschmolzen. Wird die Masse mit einem Naphthalinlösungsmittel behandelt, so resultiert leicht verteilter für Vulkanisierzwecke geeigneter Schwefel.
18497/1911	Clarkson, W.	Kautschukmilch wird mit sublimiertem Schwefel und Kieselgur u. dergl. gerührt und dann zur Koagulation gebracht.
U. S.-Patent Nr.		
3356	Schwanlaja, C.	Paragummi im Gemisch mit Schwefel und Glycerin, sowie Füllstoffen wird der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt.
7625	Scherlé, J.	Kautschuk wird mit Schwefelblumen und ungebleichter Holzzellulose vermischt.
4435	de la Tour, H. M. F. und A. M. A.	Erhitzen des Kautschukschwefelgemisches in einem Wasserbad, dessen Siedepunkt durch Zusatz löslicher Salze auf 140—150° gesteigert ist.
Franz. Patent Nr.		
429519	Knoll & Co.	Vulkanisieren unter Ammoniakgasdruck.
381400	Gaillirey und Dalara Dantzig R.	Anwendung von bei konstanter Temperatur siedenden Flüssigkeiten zum Vulkanisieren.
396620	Lamy, M.	Einwirkenlassen eines nicht oxydierenden Gases unter Druck auf den Kautschuk unter Erhitzung.
419281	Paulin, F.	Zusatz von Jod zu den gefärbten Kautschukgegenständen vor der Vulkanisation.
Amerik. Patent Nr.		
428441	Traun, H.	Vulkanisieren von Hartgummi durch Erhitzen von Weichgummi, Schwefel und pulverisiertem Aluminium.
437844	Morgan, H. W.	Der zu vulkanisierende Kautschuk wird in einem Lösungsmittel gelöst, Schwefel zugesetzt und mit Ozon behandelt.

b) Anwendung von Schwefel(mono)chlorid.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat.-Nr.		
11147/1846	Parkes	Behandeln des Kautschuks mit Schwefelchlorid.
11455/1846	Kronbaum und Hannard	
2479/1854	Dudlaier u. Chandel	
2866/1857	Maclaisch	
276/1858	"	
2894/1858	Wany	
201/1859	Mennlay	
865/1859	"	
1860/1860	Maclaisch	
1192/1861	Gindalay	
2779/1861	Rowan	
1651/1864	Nawins	
2634/1864	Henry	
2831/1864	Hancock und Kilnan	
67/1863	Hall	
2367/1863	Spill Krigga und Spill	
2384/1863	Maldelland	
2893/1863	Jannings u. Lavaine	
862/1866	Humphrey	
1577/1866	Turner und Clark	
398/1866	Fournier-morana	
4015/1866	Forman T. u. Bearfield, J.	Kautschukblättchen werden mittels durch Schwefelchlorstoff verdünntem Schwefelchlorid vulkanisiert.
1544/1874	Young J.	Mit Kautschuk überzogene Gewebe werden mit einer Vulkanisierlösung behandelt.
1633/1877	Forman T.	Gefirnister Kautschuk wird in eine Schwefelchlorid-Schwefelkohlenstofflösung eingetaucht oder mit Schwefelchloriddämpfen behandelt.
4526/1883	Tyrgis P. G. W., King W. R. und Warren, T. T. P. B.	Bei 100 und 112° F. übergehende Petroleumfraktion wird mit Schwefelsäure und dann mit Alkali behandelt und destilliert bis zum spez. Gew. 0,680 bis 0,690 — Erzeugt das Schwefelkohlenstoffe bei der Vulkanisierung mit Schwefelchlorid.
11721/1884	Lenimain, O. J.	Kautschukstoffe werden mit Talk, Steatit, Kreide oder dergl. überzogen, mit Schwefelchlorid vulkanisiert und in Alkalikarbonatlösung gekocht.
15547/1893	Dunyfus, C.	Kautschuk wird mittels in Benzin gelösten Schwefelchlorid vulkanisiert.
U. S.-Pat. F. 8730		
Brit. Pat. Nr. 17289 A/1904	Rawlay, A. E. und Hammer, T. W.	Kautschukkörper werden mit Schwefelchlorid-Schwefelkohlenstofflösung beleuchtet und gepreßt.
Franz. Patent Nr. 336604, 349911 und 380149 Zus.-Patente Nr. 2704 d/d1 u. 127d	La Roy, G. A.	Vulkanisieren mit Hilfe eines Hypochlorits, Schwefelpulvers, Schwefelchlorids oder -bromids und den ähnlichen Lösungsmitteln in dazu geeigneter Apparatur.
384031	Gaillardon, S.	Anwendung von Vulkanisierflüssigkeiten.
384041		Zinn mit Schwefel gesättigte Schwefelchlorürlösung (6—10%) in Schwefelkohlenstoff (90—92%) — Vulkanisierflüssigkeit.
Amerik. Pat. Nr. 414946	Kaymond, J. M.	Gemisch von Benzol, Schwefelmonochlorid, Kampfer und Oelsäure zur Vulkanisierflüssigkeit.
U. S.-Patent Nr. 4265	Abbot, W.	Mit einer Kautschukdecke versehene Gewebe werden der Einwirkung von Schwefelchloriddämpfen ausgesetzt.
112118	Zinger und Wingand	Die Gummiwaren werden nach dem Eintauchen in die Vulkanisierflüssigkeit in einem trockenen Luftstrom getrocknet.
130029	Kangal, F.	Man taucht den Kautschuk oder die Kautschukgegenstände in eine Flüssigkeit, die durch Verdünnen von Chlorschwefel mit leichten oder nicht flüchtigen Mineralöle (0,835—0,86 spez. Gew.), wie z. B. Vaseline, Spindelöl, Thüringer Paraffinöl, auflösen ist.

Digitized by Google

c) Anwendung von Metallsulfiden, sulfiten oder dergl.

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Britische Pat. Nr		
11575/1847	Henecard Ch.	Behandeln des Kautschuks mit Antimontrisulfid
1251/1848	Hancock W. H.	
13711/1851	Moulton, St.	
1360/1848	Sonnerstein, B. J.	
500/1852	Jacobs, F. Ch.	
2011/1856	Fourlon, Th.	
11032/1847	Henecard Ch.	Behandeln des Kautschuks mit Arsentrisulfid.
11167/1847	Perkes, A.	
11435/1847	Brandeis u. Henecard	
13711/1851	Moulton, St.	
2101/1856	Fourlon, Th.	
11167/1847	Moulton, St.	Behandeln des Kautschuks mit Bleisulfid
13711/1851		
500/1852	Cooley, A. J.	
2104/1853	Rider E.	
1907/1861	Jeanlagan Lorrain	
398/1865	Poulain-Marrese	
11167/1847	Moulton, St.	Behandeln des Kautschuks mit Bleihyposulfit.
13711/1851		
500/1852	Cooley, A. J.	
2104/1853	Rider E.	
2800/1861	Shepherd	
1907/1861	Jeanlagan und Lorrain	
398/1861	Poulain-Marrese	
2865/1856	Biden E.	Guttapercha, Schwefel, Bleihyposulfit oder Zinkhyposulfit und Bleioxyd werden gemischt und bis auf 285° F erhitzt.
13721/1851	Moulton, St.	Behandeln des Kautschuks mit Zinksulfid, -sulfit oder -hyposulfit.
14130/1851	Rider	
110/1850	Johnson	
1814/1853	Bunnder	
2104/1853	Bidrr	
2865/1856		
27 1857	Nicol	
2911/1851	Roulaing	
398/1865	Poulain-Marrese	
2541/1864	Ferrier	
1410/1861	Bateman	Behandeln des Kautschuks mit Quecksilbersulfid.
2511/1866	Perrier Th.	
1616/1859	Bremen, B. A.	Kautschuk wird in ein Schwefelbad eingeführt, Quecksilbersulfid (5%) oder Schwefelbromid (2%) eingeführt, dann in eine Chlorkalklösung eingetaucht, gewaschen, getrocknet und auf 60—70° F erwärmt.
11874/1847	Henecek, Ch.	Behandeln des Kautschuks mit Alkalisulfid.
13721/1851	Moulton, St.	
2091/1863	Walder J.	Gummi, Gummi elastikum und Harze werden in einer sulfonalkalischen Flüssigkeit gelöst — Lösung zum Vulkanisieren von Kautschukartikeln.
11878/1847	Henecek, Ch.	Behandeln des Kautschuks mit Kaliumsulfid.
13711/1851	Moulton, St.	
398/1865	Poulain-Marrese	
2706/1879	Spence, J. B.	Natürliche metallische Sulfide (Kupfer-Eisensulfid) werden pulverisiert und mit gesaubertem Schwefel gemischt. Die erhaltene Masse soll als Kautschukvulkanisiermittel Verwendung finden.
D. R.-Patent Nr 216316	Bloch, J.	Kautschuk wird mit Wasserstoffpersulfide in Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung der Persulfide begünstigenden Stoffen vulkanisiert.
Brit. Pat. Nr 11443/1847	Werthead	Behandeln des Kautschuks mit Schwefeldioxyd.

d) Anwendung anderer als der genannten Verbindungen

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat. d		
11147/1846	Pauline, A.	Anwendung von Chloriden, Bromiden, Jodiden oder Phosphiden der Schwefels.
11156/1846	Brandeis u. Henecard	
2179/1861	Dentrier und Chandel	
Amerik. Pat. Nr 906306	Scherpr H. (De Degen und Kalb)	Vulkanisieren einer Kautschuklösung mit Hilfe einer Kohlenstofftrichlorid-Jodlösung.
Belg. Pat. Nr 9931/1908		
Franz. Pat. Nr 350114	Lelley G. A.	Kautschuklösung gemischt mit Jodschwefel oder bromschwefelhaltigen, des Phosphors, Arsens, Stickstoffs, Antimons zu Vulkanisierflüssigkeit.
D. R.-Pat. Nr 123646		
Französ. Pat. Nr 385017	Crinelin, P.	Nitrosulfidlösung als Vulkanisiermittel.

II. Vorrichtungen zum Vulkanisieren des Kautschuks.

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Britische Pat. Nr.		
589/1844	Patrick, R. W.	Grain Vulkanisiergefäß, in dem mittels Dampf oder auch trocken erhitzt werden kann.
608/1854	Dellag, B. M.	Vulkanisiergefäß mit Luftzuführungsdammen.
1876/1840	Pilmoor, J. T.	Vulkanisierpresse.
1577/1841	Tarrer A. u. Clark, J.	Vulkanisierapparat, bei welchem die Gummiplatten unter eine rotierende Walze in die Kaltvulkanisierflüssigkeit geführt werden.
726/1870	Jeofroy C.	Kautschuk wird in einem Kessel, der automatisch oder Scheinung regelt, durch Dampf aufgeheizt.
1716/1870	Jamieson, A.	Regelungsvorrichtung für die Temperatur an Kautschuk vulkanisierapparaten.
3901/1870	Mort, F.	Vulkanisiergefäß mit elektrischem Thermostatregulator.
6118/1870	Healey W. T.	Mit Kautschuk überzogene Leiter werden in einem mit heißem Paraffin, Ozokerit oder dgl. beschickten Kessel erhitzt.
1184/1879	Brewster R.	Vulkanisierkessel.
D. R. Patent Nr 6512		
Brit. Pat. Nr 1093/1881	Clark A. M.	(Dampf-)Vulkanisierkessel mit Dampfdruckregulierungsvorrichtung.
2341/1883	Lode, H. H.	Vulkanisiergerät für Kautschukartikel langer Form.
5214/1884		Kautschukplattenvulkanisator.
4170/1881	Birley H. C.	Die Enden von Kautschukschläuchen werden gereinigt und unter Druck vulkanisiert.
3993/1885	Allison, H. J.	Vulkanisierapparat für mit Kautschuk übertragene Flaschenstopfen.
4460/1885	Lawrence, F.	Vulkanisierpresse.
6820/1885	Miller R. J. D.	Die Kautschukdüsen für Kabel werden in dünne Metallfolien gewirkelt, auf einer Trommel in zwei oder drei Lagen aufgewundene und unter Drehen und Druck erhitzt.
4477/1887	Ketterlord C. F.	Druckgefäß zum Vulkanisieren des Kautschuks.
5062/1887	Sell, G. H.	Mit Dampf ausgestatteter Vulkanisator für zahnärztliche Zwecke.
10602/1887	Birley H. C.	Kautschukkissen oder dgl. werden durch Dampf im Innern in geeigneten Formen vulkanisiert.
15660/1887	Weddington, H. H.	Mit Kautschuk übertragene Gewebe oder dergl. werden über Rollen durch eine geheizte Kammer geführt.
9061/[illegible] D. R.-Patent Nr 48985	Wirth J.	Vulkanisator bestehend aus einer Kombination von Dampferzeuger und Vulkanisiergefäß in einem Behälter.

Google

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Brit. Pat. Nr.		
12056/1895	Hartley W. C.	Mit Preßvorrichtung versehener Autoklav zum Vulkanisieren von Kautschukplatten für zahnärztliche Zwecke.
4360/1889	Wilson, T.	Vulkanisationsapparat für schmale Kautschukplatten.
16813/1889	Pritchard, L.	Gießformen werden erhitzt, der zu vulkanisierende Kautschuk wird dann hineingebracht und unter Druck durch Erhitzen vulkanisiert.
1268/1895 D. R.-Patent Nr. 85945	Balb, A. J.	Ringförmige Formen werden mit Kautschukringen gefüllt, übereinandergesetzt, zu ziehen Rahmen befestigt und dann mittels Dampf der Inhalt vulkanisiert.
Brit. Pat. Nr. 2399/1890	Davis, C. A.	Druckgefäß zum Vulkanisieren von Kautschukplatten für zahnärztliche Zwecke.
19036/1890	Haywood, J. K.	Formen zum Vulkanisieren von Kautschukringen und -schläuchen.
20008/1890	Clayfield, J. H. und	Druckgefäß für Vulkanisierzwecke (für zahnärztliche Zwecke).
11900/1891 u. 12k5/1892	Kassler, E. Geldring, W.	Mit Kautsch. gefütterter Kautschukschlauchvulkanisierbehälter.
1k137/1892	Waddington, H. H.	Formen zum Vulkanisieren von Kautschukringen oder -schläuchen.
12012/1900	Jallery, T. E.	Kautschukschläuche werden in ringförmigen Formen vulkanisiert.
13416/1892	Gray, C. H.	Verschluß für die Deckel von Vulkanisierkesseln.
16019/1900	Goldsack, W.	Form zum Vulkanisieren von Kautschukschläuchen.
23931/1900	Mannhardt, F.	Vulkanisierautoklav für zahnärztliche Zwecke.
952/1894	Cresswell, W. H. und	Kautschukschlauchreifen werden über den Formen vulkanisiert.
7477/1895	Cohen, H. S. Ekenbecker, H.	Vulkanisieren von mit Kautschuk überzogenen Kabeln in einem Bade, der vorgeschmolzenen Metallungekeilt.
14476/1900	Pauckenberg, J.	Vulkanisierkammer mit Dampfrohren und aus endlosem Band.
21572/1894	Southworth, J. T. und C. Markisloch & Co.	Vulkanisierapparat für flache endlose Kautschukbänder.
180/1895	Brer, J. V., O'Brien, W. D. und O'Brien, L. F.	Mit Gas geheizter Druckvulkanisierkessel.
11593/1900	Mously, J.	Vulkanisiervorrichtung für Pneumatikreifen, die erst über runde oder elliptische Formen gezogen und dann zusammengedrückt werden.
12123/1900	Grundy, C. F.	Mit hydraulischer Presse ausgestatteter Vulkanisierapparat für zahnärztliche Zwecke.
12560/1898	Blackman, T.	Vulkanisierapparat für Gummikissen und dergl.
13089/1896 Amerik. Pat. Nr. 560123	Doughty, H. J.	Vulkanisiermaschine, die mit Dampf, heißer Luft, Gas oder Elektrizität arbeitet.
Brit. Pat. Nr. 17237/1896	Knowles, J. T.	Luftschläuche werden in durch Dampf durchdringbaren Metallbehältern vulkanisiert.
17707/1896	Dodge, T. A.	Kautschukreifen werden zwecks Vulkanisierung über Ringe gezogen.
18768/1896	Bragg, K. E.	Die zu vulkanisierenden zahnärztlichen Körper werden in dünnen Gefäßen in geeigneten Behältern untergebracht.
19977/1900	Bovill, A. J.	Kautschukschläuche werden in geheizten Formen vulkanisiert.
20919/1900	Oesterle, P. J.	Vulkanisierautoklav.
21386/1896	Vereinigte Gummiwarenfabriken Harburg-Wien vorm. Mesler	Herstellung und Vulkanisierung von Kautschukreifen.
22947/1894	Gomara, A. & S.	Um einen elektrischen Leiter herumgelegter Kautschuk wird mit einem Gemisch von Schwefelchlorür u. Schwefelkohlenstoff vulkanisiert.
28980/1896	Hume, C. S. u. Langley, J. W.	Vulkanisier- und Reparaturapparat für Kautschukschlauchreifen.

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Brit. Pat. Nr.		
15347/1897	Edmunds, H.	Mit Kautschuk überzogene Kabel werden mit Hilfe eines aus geschmolzenen Harz oder oxydiertem Mineral bestehenden Bades vulkanisiert.
24169/1895	Wolcott, H. G. und Rider, J. P.	Vulkanisierapparat für Kautschukblöcke oder dergl.
1014/1897	Walker, T. F. und T. S.	Vulkanisierapparat mit Gasbrennerregulator.
93930/1897	Kassler, E.	Hermetischer Verschluß für Vulkanisierkessel.
26721/1897	Hoppe, J.	Kautschuk wird in langen Spiralen vulkanisiert.
9803/1897	Mac Lellan, J. M.	Kautschuk wird zum Vulkanisieren aufgewunden.
8416/1898 Amer. Patent Nr. 617117 und 620233	Daughty, H. J.	Form und Vulkanisierapparat für Kautschukschlauchreifen.
Brit. Pat. Nr. 5411/1898	"	Form- und Vulkanisierapparat für Kautschukschlauchreifen.
8793/1899 D. R.-Patent Nr. 12k436	Kriegsmann, H. und Pfrenkaud, M.	Ein gleichmäßiger Kautschukschlauchmuffe wird vulkanisiert und dabei von innen gekühlt.
Brit. Pat. Nr. 10210/1900	Wicker, J. T.	Ein Kautschukschlauch wird mittels Wasser oder Dampf erhitzt und dann vulkanisiert durch Erhitzen von außen.
20508/1900 D. R. Pat. Nr. 117776, Amer. Pat. Nr. 646116	Collet, J. A.	Vorrichtung zum Formen und Vulkanisieren ringförmiger Kautschukartikel.
Brit. Pat. Nr. 2607/1900	Turner, F.	Fahrradreifen werden in Formen vulkanisiert.
6569/1900	Thompson, W. F.	Vulkanisieren von Gegenständen bestimmter Art in Pressen.
7631/1900	Doughty, H. J.	Vulkanisierformen für Kautschukbälle.
8515/1900	Hamel, R.	Vulkanisiervorrichtung in der komprimierte Luft zum Loslösen der Körper von den Formen dient.
8161/1900 D. R.-Pat. Nr. 123169 österr. Pat. Nr. 8505	" "	Vulkanisiervorrichtung für gefüllte Körper (Druckmittelausführung).
Brit. Pat. Nr. 8161/1900 D. R.-Pat. Nr. 120827 schweiz. Pat. Nr. 26061	Doughty, H. J.	Ausschalbare Vulkanisierform für die Urbersätze von Radreifen.
Brit. Pat. Nr. 1k171/1900	Gray, C. H.	Vorrichtung zum Formen und Vulkanisieren von Kautschukschlauchreifen.
15858/1900	Mintzrewski, J. von, und Prieto, T.	Vulkanisiereinrichtung für Kautschukschlauchreifen mit zusammendrückbaren Formen für die Innenseite.
9305/1900	Falkenstein, H. und Pfrenkaud, M.	Vorrichtung zur allmählichen Vulkanisation von Kautschukschlauchreifen gemäß brit. Patent H. 8793/1899.
7169/1901	Bauer, A. G.	Kautschukartikel werden vulkanisiert unter der Einwirkung heißer Gase oder Flüssigkeiten bei 220—360° C.
813/1901	Clausmann, E. A.	Vulkanisierkammer für Kabel mit Dampfabsaugevorrichtung.
10153/1901	Almond, J. und A. K.	Vulkanisiereinrichtung für Kautschukschlauchreifen.
12823/1901	Edmunds, H.	Vorrichtung zur Herstellung und Vulkanisierung von Kautschukschlauchreifen.
14720/1901	Pauliukiewicz, C.	Herstellung u. Vulkanisierung von Kautschukschläuchen.
847/1902	Campbell, J. S.	Vulkanisierdruckgefäß für zahnärztliche Zwecke.
4736/1902	Glubearky, J. G.	Vulkanisierdruckgefäß für zahnärztliche Zwecke.
4766/1902	Doughty, H. J.	Form- und Vulkanisiervorrichtung für Kautschukartikel.
6737/1902	Boult, A. J.	Leichtverschließbare und zu öffnende Vorrichtung zum Vulkanisieren von Kautschukreifen.

Google

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Englisches Pat. Nr. 9601/1902 D. R.-Pat. Nr. 145018, ann. P. Nr. 64189 Franz. Pat. Nr. 301987 del. P. Nr. 19470	Willinskung, W. W., Kinnk, E. und Knnk, P	Dampf geheizte und unter Druck zu setzende Vulkanisierkessel, in denen die Gegenstände erst unter Unter- und dann unter Überdruck erhitzt werden.
Brit. Pat.-Nr. 9804/1902 Österr. Pat.-Nr. 13917	Brnt, E.	Vulkanisierform für Kautschukartikel.
Brit. Pat.-Nr. 8005/1900	"	" "
17637/1900	Cnnkbnrn, A.	Vulkanisierkammer mit Gasentwicklung, zwecks Behandlung des Gutes mit Gas unter Druck.
01231/1902	Pnlnnnnnl, H.	Heiz- und erhitzbare Vulkanisierform.
01370/1902 D. R.-Patent Nr. 141180	Pinnemnbnrg, E.	Kaltvulkanisierverfahren mit Tauch- bzw. Anstrichwalze in dichtsch leßendem Gefäße
Brit. Pat. Nr. 04847/1901	Kunsfarl, F.	Vulkanisiervorrichtung für ärztlichen Zwecke.
05472/1902	Rlcenlenn, S. T. und Prlre, e.	Vulkanisierform für Kautschukschlauchreifen
06730/1901	Rlcenlenn, S. T. und Prlin R.	Vulkanisierform für Kautschukschlauchreifen.
368/1903	Sralth, R. H.	Vulkanisierpresse für Kautschukartikel.
1301/1903	Onnlinln, P. S.	Preß- und Vulkanisiervorrichtung für Kautschukschlauchreifen
6603/1903	Hnlnln, H. J.	Vorrichtung zur Herstellung und Vulkanisierung von Kautschukschlauchreifen
2939/1903	Gny, C. H.	Vulkanisiervorrichtung mit geheizter Trommel, gegen die das Gut gepreßt wird
5018/1903	Olmnknw, H.	Vulkanisiervorrichtung mit einer Schraubenbewegung zum Auflegen des langen Streifens aus Kautschukmischung weisendem Dampfzylinder
11207/1903	Tlnnpnnn, W. P.	Vulkanisierformen.
16617/1903	Jnlnnnnn, L.	Form- und Vulkanisiervorrichtung für Pneumatikbereifungen
12898/1904 Franz. Pat. Nr. 346284, 330001 und 361784	Sertle, R. H.	Vulkanisiervorrichtung mit Schraubenpresse.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Englisches Pat. Nr. 16161/1903	Gray, C. H.	Form- und Vulkanisiervorrichtung.
16917/1903	Dnugelty, H. J.	" "
16918/1903	Dnugelthy, H. J.	" "
21016/1903	Mllnnn, G. A.	Vulkanisierform.
23750/1903	Tnnnn, H.	"
25313/1903 anerk. Pat. Nr. 155159	Onnnn, A. O.	Vulkanisiervorrichtung mit Gasentwicklung.
Oest. Pat. Nr. 654/1904	Spnnnnn, J. P.	Mit Kautschuk überzogene Gegenstände werden in einem Quetscher oder ein medizinisches Vulkanisierteil enthaltenden Gefäß unter Druck erhitzt.
2997/1904	Fnnck, J. F.	Vulkanisierdruckkessel für zahnärztliche Zwecke
420 9/1904 D. R.-Patent Nr. 171 616 Franz. Pat. Nr. 347185 ann. Pat. 346 408	Final, R. H.	Tragbarer Vulkanisierapparat für Pneumatiks.
Brit. Pat. Nr. 6810/1904	Hill, W., Lnnnn, G. W. T. und Conolly Chemical Co.	Tragbarer Vulkanisierapparat für Pneumatik
13909/1904	Rlcele, H. S.	Vulkanisierapparat für Kabel.
15011/1901 D. R.-Patent Nr. 168157	Kltnnn, J.	Mit Kautschuk überzogene Leiter werden durch Eindurchgeschickten Strom vulkanisiert
Brit. Pat. Nr. 21869/1904	Pnnnl, H. H.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen
23109/1904	"	Tragbarer Vulkanisierapparat für Pneumatiks
23351/1901 D. R.-Patent Nr. 169016	Anglinn Mnlnl Co. u. Rnlnnn, J. B.	Vulkanisierapparat für Kautschlauchreifen
Brit. Pat. Nr. 24601/1904	Klln, C. F.	Vulkanisierapparat für Pneumatiks.
24778/1904	Hnllnnlnle, G. F.	Vulkanisierapparat für Kautschukschuhsohlen.
25116/1904	Lnnn, W. R. u. Blllnl, E. L.	Vulkanisierapparat für Pneumatiks.
05868/1904	Final, H. H.	"
06[illegible]/1904	Lnnnnn, G. W. T.	"
47603/1901	Pnnl, H. H.	"
28531/1901	Dnlnnnlll, E.	Vulkanisiervorrichtung bestehend aus einer Heizkammer und einer hydraulischen Presse.

(Schluß folgt.)

Im Gewerbe, in der Industrie und im Haushalt verwendbare Kitte.

Unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. S. Hnlnn.

5. Die Eiweißkitte.

Auf der Erkenntnis, daß Leim ein Keeele ele vol zeglieles Bindemittel ist, beruht die Verwendeng dieses Eiweißstoffes zur Herstellung von Kitten.

Der gewöhnliche Kesenlll, der sich lefolge seiner Billigkeit zum Ausfüllen größerer Löcher in Wänden und zum Verkitten von Fugen zwischen Bauteilen eignet, bestehl aus einer Mischung von Kasein, gelöschtem Kalk und (Weiß)Sand. Edmund Knuppach und Leopold Berger in Gonchit (Oesterr.) (amerikanische Patent Nr. 500428) erhitzen saure Milch mit Wasser, setzen dann zwecks Fällung eine Alkalilauge und erhitzen das Gemisch mit einer Alkalilösung (Holzkitt).

Setzt man diesem Gemisch noch Holzasche zu, so erhält man einen noch besseren Kalkkitt. Aus Kampfer (1 T.), gebranntem Kalk (40 T.) und Kasein (200 T.) erhält man einen unter Luftabschluß lange haltbaren und durch Aerühren mit Wasser verwendbaren Kitt.

Ein Glaskitt ergibt sich durch Gemisch von magerem Käse, gelöschtem Kalk und Wasser, während ein inniges, aus Rohknesteleez verrührtes Gemisch von Kasein, gelöschtem Kalk und geschlämmtem Quarzsand einen guten Metallkitt darstellt.

Aus Bolnz und Kasein kann man mit Wasser ein zum Kitten von Holz und Befestigung von Etiketten geeignetes Produkt erhalten, das nach dem Erhärten durch Überstreichen mit einem starken Gerbstoffabsud wasserdicht wird.

Gleitende Ueberzüge auf Leder, Leinen und Bauwollzeug sowie Papier ergibt die durch Lösen von Hornspänen in Kasein in Borax gelöste Flüssigkeit. Gemische von Kasein und Wasserglas die zum Teil Lösungen darstellen, dienen zum Kitten von Porzellan und Glas. Frisch gefälltes Kasein und Natronlauge ergeben den Kaseinkitt. Endlich erhält man durch Mischen von gebranntem Kasein, Kalk und Zement einen brauchbaren Kitt.

Digitized by Google

Kasein oder ein anderer geeigneter Eiweißstoff wird nach der Erfindung von Rudolf Pick in Wien zwecks Erzielung eines wasserdichten Verbindungsmittels zwischen Holzkörpern mit gelöschtem Kalk (oder einem anderen Erdalkalihydroxyd) und Wasserglas gemischt (D. R. Patent Nr. 60156). Bei Verwendung des Präparates wird dieses auf die zu verbindenden Holzkörper aufgebracht, eintrocknen gelassen und dann werden diese Körper durch Druck und Hitze miteinander verbunden. Von diesen Präparaten unterscheiden sich die Kitte gemäß D. R.-Patent Nr. 161842 (Alexander Barnstein in Berlin) dadurch, daß sie außer Kasein Kalk und Wasserglas noch eine Säure und zwar in einer solchen Menge enthalten, die hinreicht, die zunächst steife Masse dünnflüssig zu machen.

Ein anderer Kaseinkitt von Bernstein besteht aus in Alkali gelöstem Kasein, Chlormagnesium und Wasserglas. (Französisches Patent Nr. 370940, amerik. Patent 845681.)

Der Kaseinkitt von A. Wesch in Magdeburg besteht aus einer Mischung von längere Zeit auf 60° C erhitztem alkalisch gemischtem Kasein mit gelöschtem Kalk, Wasserglas und gerbstoffhaltigen Materialien, Katechu, Gallussäure, Eichengerbsäure (D. R.-Patent Nr. 116355).

Von anderen aus der Patentliteratur bekannten Kaseinkitten sind noch die folgenden zu nennen: C. Wittkowsky in Berlin (britisches Patent Nr. 8347/1902) Kasein, Wasserglas, Kalk. — Chr. W. Luther (britisches Patent Nr. 6104/1892) Kasein, Kalk (Holzkitt). — John A. Jost in Syracuse (New York) (amerikanisches Patent Nr. 692450). Kasein, gerbsaures Alkali und Wasser. — Frank A. Mitchell in Washington (amerikanisches Patent Nr. 707710) Schlammehl, Speckstein, Teer, saure Milch und Kreosotin (Destillationsprodukt des Teers).

Max R. Isaacs in Philadelphia, Kasein (Leim, Stärke oder dgl.), Kalk, Natriumfluorid (amerikanisches Patent Nr. 845790). — Kasein oder ein anderer Eiweißstoff, Alkalikalk, Alkalifluorid (amerikanisches Patent Nr. 845791). — Kasein oder ein anderer Eiweißstoff, Kalk, Natriumfluorid und eine Calcium- oder Magnesiumverbindung (z. B. Schlamm) oder Zement (amerikanisches Patent Nr. 845746).

Ferner wird der Kaseinkitt von Ch. Jovignot durch Erhitzen von Kasein mit Natriumphosphat, Fluoramonium und Glycerin erhalten (französisches Patent Nr. 359643). — Auch Francis X. Governor in Owego mischt Kasein und ein Alkaliphosphat, setzt aber dem Gemisch noch ein Alkalihypersulfit und Formaldehyd zu (amerikanisches Patent Nr. 799599).

Zum Dichten von Fahrradschläuchen soll ferner die Masse dienen, die nach L. H. Rogers und Alexander Myerson Wellington (Australien) aus einem Gemenge von Kasein, Wasser gebrochenem und gemahlenem kieselhaltigem Kalkstein bereitet (schweizerisches Patent Nr. 42525, französisches Patent Nr. 385521, britisches Patent Nr. 28125/1907, amerikanisches Patent Nr. 904885).

Auch andere Eiweißstoffe hat man zur Herstellung von Kitten verwendet.

So erhält man aus Kalk, Ziegelmehl, Eisenfeile und Ochsenblut einen für Baezwecke geeigneten Kitt. Mischt man zu gelöschtem Kalk und Ochsenblut noch gemahlene Steinkohlenasche, so resultiert ebenfalls ein Kitt für Bauten usw. Sodann dient Ochsenblut im Gemisch mit Kalk und Alaun zur Gewinnung eines wasserdichtmachenden Produktes für Heizgefäße u. dgl. in China.

Hier ist auch der Vorschlag von Hermann Kirchhoff in Georgenthal bei Gotha zu gedenken, der Dichtungseinlagen für Dampfrohrverbindungen aus Pappe mit Blutalbumin herstellt. (D. R.-Patent Nr. 115324.)

Giuseppe Gelpi (britisches Patent Nr. 5697/1908). Blut Eiweiß, Weizenmehl, Glycerin, Thymol, Alkohol.

Auch der in dem Getreidemehl enthaltene Eiweißstoff, der sogenannte Kleber, ist für die Kittherstellung verwendet worden. Mischt man einen solchen Kleber mit gebranntem Kalk und Zement, so entsteht der sogenannte Kleberkitt.

Kleber, Glycerin, Dextrin und Stärke sind die Substanzen, die Isidor Hendrik in London zur Herstellung einer homogenen Masse zum Verschließen von Beschädigungen an Fahrradreifen macht. (D. R.-Patent Nr. 121227, britisches Patent Nr. 13840/1899.)

Zum wasserfesten Verlimen von Holz benutzt die Aktiengesellschaft für Meeresleim-Holzverbindung A. M. Lether in Revel (Rußland) eine gallertartige Mischung von wasserlöslichem Eiweiß, einer mehrwertigen Base (Kalk) und Wasser (österreichisches Patent Nr. 27446).

Als Fahrradschlauchkitt soll endlich die Masse dienen, die nach Ch. W. Gebe in Columbus (Ohio) (amerikanisches Patent Nr. 636329) durch Mischung von Graphit, Glycerin, Zucker, Schwefel, Eiweiß und event. Gelatine entsteht.

6. Die Glycerinkitte.

An die verbrauchsfertigen, organische Bindemittel enthaltenden Kitte schließen sich die Glycerinkitte eng an. Diese entstehen durch Mischen von Glycerin mit Bleioxyd (Bleiglätte) und stellen sehr haltbare Präparate dar, die mit Vorteil zum Verkeilen von Steinen für Wasserbauten, sowie von Eisenstäben miteinander oder mit Glas und Stein Verwendung finden können (vergl. französisches Patent Nr. 359643, Hugo Groh).

Zur Dichtung von Luftschläuchen kann man nach dem D. R.-Patent Nr. 89402 (Alfred Kirkmann in Berlin) einen aus Glycerin und Talk bestehenden Brei verwenden. Ebenfalls diesem Zwecke dient das Produkt von Israel D. Jewett in Greensburg (Indiana), (amerikanisches Patent Nr. 504532), das durch Mischung von Glycerin, Weizenmehl oder dgl., Bier oder Eisenoxyd und Graphit erhalten wird. Gleichfalls zum Reparieren von Luftschläuchen empfehlen Charles S. Howe und John W. Langley in Cleveland (Ohio) ein Gemisch von Glycerin und Wasserglas und einer Säure (amerikanisches Patent Nr. 575648). Ferner mischten zu dem gleichen Zwecke W. B. Hartley in Southport, Ove J. Parrish in Chicago Glycerin, Glimmer, Asbest und Bittersüßextrakt (amerikanisches Patent Nr. 661124).

7. Mit organischen oder den genannten organischen Bindemitteln hergestellte Kitte.

Wie aus nachstehendem zu ersehen ist, ist noch eine ganze Reihe anderer organischer Bindemittel, als die hier genannten zur Fabrikation von Kitten herangezogen worden.

Gummilack, Terpentinöl, Alaun, Zeresin, Leim (auf Bierbasis), Bienenwachs, Leinölfirnis, Schwefel, Stearin, Teer, Schwefelkohlenstoff und Kampfer sind die Bestandteile des Holzkittes von Joseph Jacquet in Annecy (Frankr.) (österreichischer Patent Nr. 31390).

Knochenkohle, eventuell Gesteinsfasern und Steinkohlenteer (Asphalt) mischt Adolf Eisler in Charkow (Rußland) und gewinnt auf diese Weise unter Anwendung von Druck ein besonders für Flintschuhe geeignetes Dichtungsmittel. (D. R.-Patent Nr. 59244.)

Zum Reparieren von Fahrradschläuchen hat James Ralph Adey in Kelsey (Engl.) ein Gemisch von Teer, Glycose, Zement und Asa foetida empfohlen (britisches Patent Nr. 18879/1910).

Digitized by Google

Sodeee hat Sinelett nor Herstelloeg eteee Metall kitten Teeröl, Asphaltleek, Veeezieeerrot Reß Gteplit Oeker Glimmer, Hetz, Alaen, Bteerbeet, Kochtelz, Sode eed Hyposelfit gemischt (ftaeeéinnehen Petnnt Nt 407245, nmetiknnnehen Petnnt Nt 8595 7).

Wnsmdeht ist dzi Kitt dnn Hnihnit Pnnnhkn le Nnw-Yeik durch M schen vnn gepivnitnm Anphnlt oder nnen nndnren bitnmndsen Stnffm nnd Bnnzin odn Nephtha erhält (emetikeeteehee Peteet Nt 832697)

Ane Eisensellet oder dgl ued eleet lettee Smle stellnn O E. Prenjeet eed A. Debnee eteee Ersate lor dn Bleiweiß- odn Meenigekitte her (ftenedtieehee Peteet Nt 337833).

Weiterhin bnnntzt die Bindekreft det Snnnhntete der Erdelkalien (Intyt Kalk Stnntian Mnginesin) ein Gewinneng einnt Luftschlanehkittnn J E. Non in San Ftnnnnko (Kalifen) indem ei Zeeket nit eteem de genannten Erdelkalioxyde end Borsätere mischt (brittechnn Petent Nt. 18550/1898))

Ebenfalls emee Sneeheteten bedieete sieh J. Thomi bnnee le Portlnnd (Oregnn) zut Herstellnng eteee Kittes. Er mischte nämlich Kalk Wnmer Zneket Send ued Petroleum nnd bienhte dnn Gemisch nntn Umtöhren zum Sieden (emntiknnltnhnn Petnnt Nt 798755).

Inisches Moos, Wesser Ashest, Magnesie ued nvnnt. Finnhsamee Bnrax end Formaldehyd sind din Snbstnzen dee nach J E. Noe in See Frenetieko (emnttkennehee Peteet Nt 825030) nthältichee Leltechlanehkittet)

Dnm gleichee Zwecke soll das Gemisch voe Amylazetnt, Amylnlkohol Glyzerm eed Pytoeylin neeh der Erfinlnng von F. J. Jnnnn end G W Jonnt in Kingn Hnnth (Engt) dinnm (nmnriknnnnhen Petnnt Nt. 587211). — Endlich ist hnn noch das Luftschlauchkittee von Ch F Bett eed J S Hendriekeonte Sen Fet eeedo (Cellfore) zu gedenkee dnt ens einem Gnmisch von gekuohtem Kuktnteaft, Salleylsäure Anilin nnd eveetnell Sassaltasöl besteht (emntiknnnehnn Pntnnt Nt 633638).

Die Mineralkitte

Me dn Bezeihnnng Minnnlkittn dürften diejeeigenhiernt Prege kometendee Prodekte verstehee werdee die ele Bindemittel (in weseetlichee) teie eeorganitehe Substeeeen eethaltee Zu dee Mieeralkitten gehöree in erster Linie

a) din Gipskittn

Der Gipe (das eeeh te det Netur als Gips, Alebaster eed Fraeeeeis vetkommende Kalziemsellet) verliert bekanetlinh bnim Erhitzen über 100° seln Kristallwassnt und geht dabin in dnn gebnnntnn Gips über. dn mit Wnmm nnnem Bin angerührt, nnter starkn Erwärmung wndn Wnsam nnlinmmt (abb ndnt) nnd darauf zn nnnr festee Mnsse erstarrt.

Man keee dee Gips allete oder eeeh lät besoedere Zweeke mit Alaett Kelk Eteeelelle (eed Essig) eed evneteell mit Hiheeinwirk, sowin arebischem Gemm vnrnnnhen nnd erhält auf dinm Wnise gut vnrwnndbnin Kittn

Dem bnknnntnn Gipskitt setzt Indnr Rnschenx te Erqeeltennn (Belgnnn) Schlerlsaed, Toeerde gewöhelichee Saed feiee Aeelte oder zerkleteerten, abgehendeltee Gipsgte eed erteilt eo eleee Kitt der eem Beinetigen von Mate or Glaeplettne e dgl eef mnnhnnnhnn Pnlinheeknn dient (D R Patnnt Nt 116607)

Gnnische von Mnginnnm und Kalnnnmsilnt dinnen nach Ledwig Wnlf zum Zusammnnlignn nnverbrennlieher Stelle (ftenzäernehne Petent Nt 340754, a. P. 814904)

Gips Wasser Dextrie (Glyeerie) Sikkativ eed Zapoelack vereinigt W R Kene in Mett bei Blnl (Sehwnlz) zwecks Gnwinnung emenfür Glnset, Tischler end Spenglet brnechberee Gipses (echweleerlieehee Petent Nt 41271).

Gips, Alnmnnm, Ammoniak eed Seifenwasser vereinigen Adolph J Ottn nnd Th J Binnnnr in Pawtueket (Rhodn Inlnnd) zu einem Luftschleuchkitt (emettkeetnehnn Pntnnt Nt 659623) Dem gleichen Zwecke soll das Gemisch von Roggenmehl, Gips, Melasan Wasser Sublimet eed Farbstoff von L D Seott in Frieodhip eed R B. Nephnw in Hornellnville (Nnw-York) dieeee (amettkentnehnn Peteet Nt 685491). Endlich etellte Willtem Cemeelitn Sehellinld nnnn Wasserkitt aun Gips, Schwelel, Metallspänee end Blnweiß her

b) Die Kalkkitte

Anih der gnbinnnnte Kalk gibt im Gemisch mit Sand Hammerschlag Onkst, Zingelmehl oder Borax, Bleiglätte odn Zingelmehl, gnschlämmten Rotesenstete oder Kreide und Wnnerglnlösnng für verschiedene Zwecke verweedbare Kitte

c) Din Eieenkitte

Einnn in Form von Eisenlnin läßt sich gleichfalls mit den vemhindnnnnn Snbstnnnnn (Lehm, Essig, Weeeer Salmiek Wasser; Salmiek, Snbwnlblumen, Schwelelsäure Ton, Salz, Saeds Gips, Selnlak eew) ne bieuchbarne Kitten vereinigee

Fernet empfiehlt J N Hag le Glovereville (Nnw York) nmnriknnnnhnn Pnteet Nt 893521) ain Luftnehlanehkitt im Gnmenh von Blnneyd, Zemnnt, Graphit, Eisen oder Stahlspänen, Hnlnrmehl nnd Reinnehl

Fedlteh nseht J M Jnhnnon in Lnvietoe (Maine) Eleeeepäee Eisensellet Reinmehl, Gnphit, Mennige end Asbeet für dee gleichee Zweck (emerikeolechnn Peteet Nt 981429)

d) Din Wennnglnnkittn

Die eeter dem Namee „Wasserglas" im Hendel bekaeeten Löseegen von Alkalisilikat eigeee sich sowohl als solche, als eeeh im Gemeeelt mit vereehiedenee endnzen Snbstannnn, win Zement, Gleseehl, Flußspatmehl, Bmunstinpulver, Zinkweiß, Alnnn Schlämmkreide end Zinkstauh zum Kitten din vnrschiedinsten Nntnrstnhen, sowie zum Dichten von Rohrnn n dgl

Zet Herstelleeg voe Mosaikee Perlmetter u dgl empfiehlt Heeti Gombeed eeteen eus Magnesit Wermnrmehl Chlormagnesiem, Ziekeellet eed Kellemehlkat nnter evnntnnlinn Zusntz von Farbstoff und Hnlemehl erhältieiten Kitt (Ienzäinnnhnn Pntnnt Nt 366122)

John Thomnn Nnimnn in Hnnlny nn Thnmnn (Engl) mtenht Netrienstikat, Kanheerdn Barnmnslint, Wasset nnd Pfleeeengummt (Tragant) end erhält nn einne schnell lestwerdenden Kitt für Porzellee Thon Marmor Glen, Mntall Hole eew. (ietertelehleehee Pnteet Nt 37909, Innnnßeinchee Petnnt Nt 396007),

Sehleßlich nseht J Cennington Sniline (brittee kee Pnteot Nt 27825) Bnnxit, Zemnnt nnd Wasserglas

e) Sneetige Mieeralkitte.

Anßn dnn bishn genanntnn Minnlkittn und nus der Petnnthinnntur noch din Inlgendnn im wsentlichnn eee Mineralstoffnn bestehindnn Kittn bikannt gewindn.

Gemahleee Portlnnhartscherhm, Glühsehnlnr end tohee Kniolnat vertühte Freee Leht in Hlankeehein h Wnimer mit Weeset ee eteem Brei, der zum Kittnn von Mntnllnn Vnrwendnng fiedee soll (D R Petent Nt 109585).

Zem Dieltnn von Rohrverbindungen u. dgl. empfahl Jemee J Merphy in Philadelphia einen eenSchwefelblemen feieem Sand, Aetinnn, Blei Wismnt, gnpulvertem Glas und Borax bestehenden Kitt (nmerikennnechnnPatnnt Nt 560321)

Fnrner benützn Cherlen Myere in Akron (Ohio) ete dnrch Hitze flüssig gemachtee Gemisch voe Arsenik

Digitized by Google

und Schwefel zum Kitten von gebranntem Ton usw. (amerikanisches Patent Nr. 624523).

Schwefel, Graphit und mit Öl gemischtes Sand vermischte L. Champenwich in New Britain (Connecticut) (amerikanisches Patent Nr. 774156).

N. P. Andersen mischte Flußspat, Kreide, Englisch Rot, Wasser und Talk und erzielte so einen Luftschlauchkitt (französisches Patent Nr. 429546).

Aus Magnesiumsulfat, Fyrethrum, Kieselsäure, Kieselgur, Magnesiumkarbonat, Gips, Talk, Asbest, Chlormagnesiumlösung, Hyposulfit und Schellack bereitet der amerikanische Holz- und Steinkitt von J. J. A. Valentini (französisches Patent Nr. 408271).

Um einen brauchbaren Gasrohrkitt zu gewinnen, vermischte A. C. Cuervent Sand, Kupferkarbonat, Ton (plast.), Eisenoxyd, Borax, Schwefel, Quarz und gepulvertes Feldspat (französisches Patent Nr. 419092).

Aus Portlandzement, Weizenmehl, Ruß und Wasser besteht der Leitungskitt gemäß der amerikanischen Patentschrift Nr. 667722 (D. Mulqueen in Ridgway, Pennsylv.).

Alaun mischte Peter Müller in Düsseldorf mit Schwefel und Borax und erhielt auf diese Weise einen in schmelzflüssigem Zustande zu verwendenden Kitt zur Verbindung von Steinen, Hölzern usw. (D. R.-Patent Nr. 221434).

Schließlich man Metaphosphorsäure und ein Metalloxyd (Zinkoxyd, Silberoxyd) eventuell in Gegenwart von Borsäure zusammen, so resultiert endlich nach der Erfindung der Firma Siemens & Halske Akt.-Ges. in Berlin eine bei gewöhnlicher Temperatur feste und durch Erwärmen plastisch werdende Masse, die sich zur widerstandsfähigen Vereinigung von Teilen aus Glas, Metall usw. eignet (D. R.-Patent Nr. 226004).

Referate.

Stahlberg, Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung künstlichen Leders. („Collegium" 1913.)

Es gibt zwei Typen Kunstleder, die eine Art enthält als wesentlichen Bestandteil Leder- bzw. Hautstoffe, die andere hat als Grundmasse oder Grundlage vegetabilische Faserstoffe, Vliese oder Gewebe. Die Lederfasern enthaltende Ware, welche als eigentliches Kunstleder oder Pseudoleder [illegible] wird, dient mehr als Ersatz schwererer Leder (wie Unterleder, Grundsohlenleder) zur Vorstellung und zu Dichtungszwecken für Ventile, Pfropfen usw., während die andere Art — Ledersurrogate der Sattlerei und glanzlosen Fasern — als Grundlage auch für Stoffe leichterer Leder (wie Oberleder, Futterleder, Bucheinbänder- oder Futterleder) ausgedehnte Verwendung findet.

Das Material zu Kunstleder bilden Lederabfälle der Gerbereien — falls es sich irgend einen Zweckmittel um (Falz-, Fine) oder um lederigen Fell oder der lederigen Haut —, ferner Abfälle aus den Werkstätten der Schuster und Sattler, Leder von abgetragenen Schuhwerk. Man geht meist von gemahlenen Abfällen aus, die selbst vorständlich ausgesucht und mit Öl oder Fettgemisch, Farbe usw. ausgerüstet wurden. Bei den Verarbeitungsverfahren gibt sich eine große Mannigfaltigkeit dar, dann wie man die Vereinigung der Lederfasern bewirkt. Kautschuk findet reichliche Verwendung, dann aber auch Leim und Eiweißstoffe überhaupt, die mittels durch einen Gerbprozeß fixiert machen. An die Lederfabrikation schließen sich die Mittel, nach denen die Lederfasern oder dünnen Streifchen nebeneinandergelegt werden. Auch die Verfahren, nach denen das Abfallmaterial mit Öl, mit Säuren oder Alkalien zwecks weiterer Verarbeitung in einen brauchbaren Zustand gebracht wird, verdienen besondere Beachtung. — Hierzu in Zusammenhang stehend sei noch dasjenige angeführt, das in neuester Zeit in England anscheinend recht befriedigende Versuche mit einem der Hanfsorte auch aus Lederabfällen bestehenden Strickgewebe gemacht wurden.

Mit der Nachahmung von Leder hat sich neuerdings die Wachstuch-Industrie in England befaßt, welche schon um 1830 Imitationen von Maroquin sowie Lackleder herstellte, nachmals mit eingeprägten Leinölkompositionen grundierte und abgeschliffenes Rind-Lederleder, bewegt wurde und gravierten Walzen gepreßt und so der gewünschte Narben auf die Sohlen übertragen. Als dann die Verwendung von Kautschuk für die Masse bei der Wachstuchfabrikation eine erhöhte, brachte England und Amerika große Mengen von Industrieware auf den Markt. Die Bemühungen, die Deckenmasse für möglichst viele Zwecke brauchbar und vor immer mehr widerstandsfähig zu machen, führten dann in der Linoleum-Industrie, die 1860 von F. Walton in Bodness bei London ausgeübt wurde. Hierbei figurierte als besonders Füllsubstanz der das Gewebe überziehenden stark oxydierten Leinölmasse Kautschuk. Da man editorin teilweise durch lumpige Mate hatten es ersetzen pflegt. Die neuere Kunstleder- bzw. Lederersatz-Industrie hat im wesentlichen ein Kind der Zellstoffindustrie, man verwendet die Zellulose, an sich, entsprechend gelöst und stark verdünnt, dann veranlaßt und pergamentiert in Form von Nitrozellulose (Kollodium oder Zelloid), dann ausgehend vom Zelluloseumthogenat (Viskose) — Ein im neuesten Jahre mit Chlorzink pergamentiertes, in sehr stark zusammengepreßte Zellulose wird als Vulkanfibre bezeichnet, sie wurde 1870 in Amerika gefunden und von der Vulcan Fibre Products Co. in Newyork hergestellt, die heute und die Bildung Form in großen finden heute sie in der Anwendung und es steht zu erwarten, daß sie ihrer mannigfachen Eigenschaften wegen noch größere Bedeutung noch in den Schuhindustrie [illegible] wird. Zellulosexanthogenat (Viskose), aus Abfällen von Baumwolle in viel chemischer Weise durch Einwirkung von Natronlauge in Schwefelkohlenstoff hergestellt, wurde vor ungefähr 14 Jahren für Lederersatz von L. Cornant-Nauze in Bevers bei Antwerpen (Belgien) verwendet. Je nachdem das zu erhaltende Leder mehr oder weniger fest sein soll, bringt man nun Blätter oder schnitzelhaften Xanthogenatlösung ein und oder diese gemischte Gewebe. Die Abscheidung der Zellulose erfolgt durch Fällung auf der Faser geht dann bei folgenden Durchlauf von Säure. Das Produkt nach den Ansprüchen in Bezug auf Wasserdichtigkeit genügt, wird mit Kautschuk- oder Guttaperchalösung im Vakuum noch besonders imprägniert. — Im allgemeinen werden heute Rohgummiarten, welche fast alle Kautschukerfindungen von den Wiberoten fertig bezieht, zunächst in den Tiegel angeführt, die mit der aufnehmenden Schichte durchmischen. Die vorgenannten Stoffe werden nun nochmals mit einer gummihaltigen Masse oder einer solchen, die auf Basis von Nitrocellulose hergestellt ist und meist die entsprechende Färbung aufweist, bestrichen. In Trockenkammern ausgeführt und dann auf Prägekalandern mit den gewünschten Lederoberflächen versehen. Durch die Wahl der Rohgummiarten der Füllung, der Lösungsmittel des Gummiklebers lassen sich die verschiedenen Kombinationen bilden und die Fabriken müssen bemüht sein, bestimmt von der Mode in den Vordergrund gedrängte Lederarten so rasch als möglich zu imitieren. — Ledertappete (Brennholzpapier) wird durch Kochen von Holzschliff in Autoklaven, wobei und das Halbstoff mehr oder weniger braun färbt, erhalten. Ledertappete Lederpappe, Pappdeckel sind aus stark gepreßte gefärbte Pappen, mitunter mit Beschwerungsstoffen wie Baryt oder größeren Mengen Kaolin gefüllt; die große Zähigkeit des Materials ist dadurch zustande führen, daß eine Anzahl dünner Blätter zusammengeklebt und gepreßt werden. Für die Schuhindustrie werden weiter gefertigte Vorder- und Hinterkappen, Gelenkstücke aus Papier usw. die zum Zwecke der Wasserdichtigkeit noch besonders präpariert ist, angefertigt namentlich seitdem die Lackkappen noch bei uns sich eingebürgert haben. — Sehr [illegible] scheint mir die Verwendung der sogenannten [illegible] Stoffpappe eine Art Vulkanfibre. Schon vor Jahren hat die Lee Chemical Novelty Co. in Boston eine Art Pappe bestehend aus zusammengepreßten Schichten pergamentisierter Baumwollpapiere unter dem Namen Lithoid hergestellt. Es wurde nun vom „Vulkanisieren" neuen Salze (wie $CaCl_2$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$) dann auch HNO_3 und H_2SO_4 auf Zellulose in Anwendung gebracht; die trockenen Papierbogen wurden mit Schwefelsäure von 60° Bé. pergamentisiert, mit schwachen Glaubensalzen ausgequetscht und dann mit Ammoniak oder doch neutralisiert, dann werden die Bogen, deren Oberfläche merklich geworden ist, durch Pressen in einer Pappe verwandelt.

In dem Aufsatz sind viele Intente betr. Herstellung von künstlichen und Lederersatz entgegen mit vorzeitigen Hinweis hauptsächlich auf eine im ersten Jahrgang der „Kunststoffe" erschienene Arbeit von [illegible] Verfahren zur Herstellung von Kunstleder (1911, S. 1 [illegible] 41).

J. Gelmuda, Zur Kenntnis katalytischer Wirkungen bei der Acetylierung von Stärke und Zellulose mit Essigsäureanhydrid. (Dissertation Heidelberg.)

Der Zweck der vorliegenden, auf Veranlassung von Professor Kaufmann ausgeführten Arbeit war den Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Leichtflüssigkeit und den Grad der Acetylierung zu studieren und zur Aufklärung über den Aufbau der Stärke- und Zellulosemoleküle beizutragen. Bei der Acetylierung der Stärke und der Zellulose wurden im ganzen neun Katalysatoren angewandt, dagegen über der Schwefelsäure die Stärke- und Zellulosemoleküle sehr viel [illegible] abbauen. Es wurde bei drei Temperaturen 60°, 80° und 100° C. mitgeteilt, mit jedem Katalysator wurde die Reaktion geführt bis das Maximum der Acetylgehalt erhalten wurde oder bis eine mitgehende Zersetzung der Stärke resp. Zellulose eintrat. Der Abbau tritt auf bei Stärke und Zellulose durch die starke Reduktion der Fehlingschen Lösung leicht erkennbar, nach der Verseifung der Stärkeacetate mit Kalilauge und Ansäuern mit

Digitized by Google

Salzsäure wurde bei abgebauter Stärke durch Zusatz von Jodlösung keine Blaufärbung mehr erhalten, bei der Acetylcellulose konnte ein weitergehender Abbau stets durch starkes Heruntergehen der Viskosität ihrer Lösungen erkannt werden.

I. Stärkeacetate. Wenn Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisessig mit oder ohne Katalysatoren auf Stärke einwirkt, so wird der Stärkemolekül allmählich immer höher acetyliert, bis zum Hexa-Acetat (auf C_6) hin. Stärke erhalten ist, dass hört die Reaktion ohne Katalysator oder mit nicht wirkenden Katalysatoren auf. Unter dem Einfluß stärker wirkender Katalysatoren wird das Stärkemolekül dann aber azetylierend abgebaut und die Azetylzahl geht um einige Prozent hinauf. Sehr viel weiter gehen Azetylierung und Abbau um bei Markstärkeacetat. Die Umwandlung von Stärke die zum Hexazetat ist unter dem Mikroskop sehr leicht verfolgbar, ja man kann sogar um einer mikroskopischen Untersuchung annähernd bestimmen, wie hoch das Produkt azetyliert ist, die Körner der Kartoffelstärke werden nun immer durchsichtiger, bis allmählich der halbe Mittelpunkt verschwindet, dann verfallen die Körner und man sieht nur noch ein mikroskopisch feines amorphes, undurchsichtiges Pulver. In Aether und aber einem Alkohol sind die Stärkeazetate unlöslich, in Wasser sind sie bei einer Azetylzahl unter 7% löslich, sonst unlöslich, gegen Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig verhalten sie sich je nach Darstellung verschieden. 1. Azetylierung ohne Katalysator. Bei 80° C geht die Azetylierung äußerst langsam; sogar nach 100 Stunden sind nur 17,6% Azetyl nachgewiesen. Bei 100° geht die Reaktion wesentlich schneller, nach 100 Stunden ist die Reaktion beendet (43,1% Azetyl) und nach 200 Stunden ist das Hexazetat (11,8%) erreicht. Bei dieser Azetylierung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisessig geht die Stärke allmählich in Lösung, die nach ca. 26 Stunden vollkommen ist. 2. Azetylierung mit Kaliumacetat. Bei 80° C ist die schon mit 5 h Stunden das Hexazetat erreicht; auch hier erfolgt die erste Lösung annähernd beim Triazetat. 3. Mit Natriumacetat (geringer katalytischer Einfluß). 4. Mit Methylamin (für Stärke wirksamstes Katalysator) wirkt nicht nur beschleunigend auf die Azetylierung, sondern übt auch eine stark spaltende Wirkung auf das Stärkemolekül aus; der Abbau geht bei 80° Hand in Hand mit der Azetylierung vor sich. Die Azetylzahlen gehen sodann weit über den Grenzwert eines Hexazetats hinaus. Werte bis zu 52,1% wurden erhalten, also theoretische Werte für Oktazetat; dieses ist aber kein Oktazetat der Stärke mehr, wie die Verseifung zeigt. 5. Natriumsulfat wirkt wenig beschleunigend. 6. Kaliumdisulfat ohne Essigsäureanhydrid mit 10 g Stärke, 10 g Kaliumbisulfat, 50 g Eisessig wurde in 10 Stunden ein Produkt mit 10,6% Azetyl erhalten, das sich als Dekazetat erwies. 7. Mit zwei Katalysatoren (Zinndichlorid und Kaliumdisulfat) wurde bei 100° in 23 Stunden normales Hexazetat (mit 43,6% Azetyl) als hellgelbe viskose Lösung erhalten. 8. Ferrosulfat hat eine nicht ganz so starke beschleunigende Wirkung, gibt aber ähnliche Acetate wie Kaliumsulfat. 9. Natriumphosphat (alkalisch reagierendes Salz) übt gar keine anfangs sogar verzögernde Wirkung auf die Azetylierung aus. — Die Ausbeute war bei den Stärkeacetaten immer viel schwerer zu bestimmen als bei den Zelluloseacetaten, die Produkte zeigen sehr leicht Wasser an, wurden schwer und mit sehr erschwertem Waschen und Filtrieren. Die Ausbeute blieb hinter der theoretischen zurück, und wird auch geringer, wo Abbau stattgefunden hat.

II. Zelluloseacetate. Während bei der Azetylierung der Stärke die Katalysatoren nur eine mehr oder minder beschleunigende Wirkung ausüben und das Stärkemolekül nicht leicht sprengbar ist (mit Ausnahme bei Methylaminsulfat Wirkung), geht bei der Zellulose unter gleichen Bedingungen die Azetylierung schneller vor sich, aber sowie — teilweise sogar davor — das Hexazetat (auf C_6) erhalten wird, beginnt ein starker Abbau des Zellulosemoleküls. Dies zeigt sich durch dunkle Farbe des Azetylierungsgemisches, Dunkelfärbung beim Kochen des Azetats mit Kalilauge, Reduktion der Fehlingschen Lösung, sowie durch starkes Abnehmen der Viskosität des Azetylierungsgemisches. Die Lösung des Zelluloseacetates wird bei andauernder Azetylierung immer dunkler und bräunlichgelb, schließlich schwarz. Methylaminsulfat ist auch hier am wirksamsten. Die aus Wasser gefällten Zelluloseacetate sind schwach gefärbte Gelatinen, mit zunehmendem Abbau werden sie sich in weiße Pulver um. Enthielten die Katalysatoren Sulfo-Gruppen, so enthielten auch die Produkte — nicht alle — Anteile, ihm Stoffe und zwar nicht nur mechanisch anhaftend, sowie Schwefelsäure-Ester der Zellulose gebildet werden, trotzdem noch die Reduktion der Fehlingschen Lösung ein, selbst wenn die Zellulose sich noch nicht gelöst hat. Bei der Azetylierung der Zellulose von den drei Gruppen mit neuen, bei der Stärke nicht angewandten Katalysatoren angestellt, nämlich mit Zinnchlorid, Ammoniumpersulfat und Pyridin ist dagegen gelungen, eine Fortsetzung auch Diazetriumphosphat sind zur Anwendung.

III. Azetylierung und Abschaidung der Produkte. Es wurde in einem Tonmörsertaten mit Rührvorrichtung gearbeitet, beim Kolbchen nun es ich nun lohnt brachte man 5 g Stärke oder Zellulose (bei 100° C im Vakuum getrocknet), 20 g Eisessig, 30 g Essigsäureanhydrid, 0,1 g Katalysator; das Kölbchen wurde nach Einbringen in den Thermostat mit Anwärmung mit einem eng mit Kolchinin überzogenen Korb verschlossen. — Die Azetylprodukte der Stärke wurden stets mit absolutem Alkohol gefällt und ebenso gewaschen; wird Wasser oder verdünnter Alkohol angewandt, so entsteht in den meisten Fällen eine schleimige Masse, die nicht filtrierbar ist. — Die viskosen Lösungen des Azetylcellulose wurden durch feine Oeffnungen in Wasser gepreßt; kleine Infolgedessen Massen wurden dann wenigstens neun Stunden bei kaltem fließendem Wasser gewaschen. War keine Säurereaktion mehr zu erkennen, so wurde im Wasserbade im Vakuum getrocknet; bei mehreren Azetaten, die Schwefelsäure enthielten, traten sie bei Verkohlungen ein, so daß diese Azetate bei höchstens 70° C getrocknet werden mußten.

IV. Die Azetylbestimmungen. Bei den Stärkeacetaten wurde nach Parkin gearbeitet: 2 g Substanz wurden mit 25 ccm Wasser und 25 ccm Alkohol digeriert, bis die Masse ganz aufgequollen war (ca. 15 Minuten), hierauf wurden 4 g Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung (50 ccm) zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst war (gewöhnlich 4 Stunden bei hochazetylierten Produkten bis zu 8 Stunden). Zu dieser Lösung wurden wenigstens 11 g 20%ige Schwefelsäure zugesetzt, d. h. genügend Schwefelsäure, um Neutral zu bilden. Dieses Gemisch wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen und 1 l Liter destilliert; ein Zehntel des Destillats wurde mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge titriert (Phenolphthalein als Indikator) und der Gehalt auf Azetyl CH_3CO umgerechnet und mit der theoretischen Werte, auf $C_6H_{10}O_5$ berechnet, verglichen. — Zur Bestimmung der Azetylzahl der Zelluloseacetate gibt es verschiedene Methoden: a) Nach Parkin werden etwa 0,5 g der Substanz in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 2—4 ccm Schwefelsäure destilliert unter gelegentlichem Zusatz von etwas frischem Alkohol; das Destillat wird in n-Kalilauge aufgefangen und mit letzterer zwecks Verseifung des Essigesters gekocht, alsdann titriert man mit Schwefelsäure zurück. Die Methode ist ungenau. b) Nach Ost: Man die Azetylcellulose in Schwefelsäure (1:1) und läßt sie zwei Tage stehen, die Lösung wird mit Wasser verdünnt und im Dampfstrom abdestilliert; der Destillat wird mit $\frac{n}{2}$ Barytwasser titriert. Der Verunreinigungen bleibt beträgt ± 2% Essigsäure. c) Nach Malkow Gatzke. C_6H_{10} des trockenen lufttrockenen Zellulosezetates wird in einem 250 ccm Erlenmeyerkolben abgewogen, 20 ccm etwa 74%iger Alkohol werden zugefügt und bei 50—60° C eine halbe Stunde erwärmt; das Azetat ist hierin aufgequollen und wird nun mit 50 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge versetzt. Nachdem die Lösung auf 50° C wieder angewärmt war, wurde der Kolben mit einer Gummikapsel verschlossen und unter Erkalten und öfterm Umschütteln 20—24 Stunden stehen gelassen; der Überschuß der $\frac{n}{2}$ Kalilauge wird dann mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure titriert (Indikator Phenolphthalein). Ist die Flüssigkeit bei den Titration farblos geworden, so ist der Endpunkt noch nicht erreicht; der Kolben muß wieder mit der Gummikapsel verschlossen und längere Zeit umgeschüttelt werden. Die Flüssigkeit färbt sich dann wieder rot und der Überschuß von Kalilauge wird wieder mit der Schwefelsäure titriert. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis das verseifte Zellulosematerial und die Flüssigkeit farblos bleiben. Nach dieser leicht ausführbaren Bestimmungsmethode werden stets übereinstimmende Resultate erhalten, der Fehler beträgt höchstens ± 1% Azetyl.

—e.

Dr.-Ing. A. Nitsche: Versuche über die Verwendbarkeit von Sulfitzellulose und Strohstoff hergestellter Nitrozellulosen. (Zeitschrift f. Schieß- u. Sprengstoffe.)

Der Umstand, daß in der Fachliteratur kaum Angaben darüber zu finden sind, welche Erfahrungen man mit Schießbaumwollen oder Kunststoffen aus technischen Zellulosen gemacht hat, gab die Anregung zur Arbeit. Es wäre erwünscht, wenn weitere Werte der Literatur zugänglich gemacht würden. — Verfasser versucht auf folgendem Wege zu einer Entscheidung über die Frage der Verwendungsbeziehentlich Nichtverwendungsmöglichkeit technischer Zellulosen zu oben genannten Zwecken zu kommen. Er untersucht eine Reihe technischer Zellulosen, d. h. Sulfit-, Sulfat(Stroh)zellulosen, Baumwolle, stellt daraus möglichst unter gleichen Bedingungen Nitrozellulosen her, die ebenfalls untersucht werden. Die Arbeit ist infolgedessen gegliedert in folgende Teile: Teil I behandelt das Rohmaterial, Art und Behandlung vor der Nitrierung; II die Herstellung der Schießbaumwollen aus dem Rohmaterial. Diesen beiden Teilen schließt sich an III, die Untersuchung der Rohmaterialien; IV die Untersuchung der Nitrozellulosen. Zum Schluß werden die erhaltenen Resultate dann redigiert.

I. Es wurden verwendet: Sulfitzellulosen gebleicht und ungebleicht, Strohzellulosen gebleicht und ungebleicht, Baumwolle. Die Zellulosen wurden ausgewaschen und ausgekocht.

II. Die Nitrierung wurde nach verschiedenen Versuchen bereits ausgeführt, bei 25 g lufttrockenen Zellulose nach erfolgter Trocknung der 24- bis 72-stündigen Einwirkung eines Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisches angesetzt wurde. Das Verhältnis von HNO_3 zu Zellulose betrug bei Mischsäure I 11 d. i. bei Mischsäure II 7,1 d. i. das von Mischsäure zu Zellulose 60 : 25 = 2,4 : 1. Die Mischsäuren hatten folgende Zusammensetzung:

Mischsäure I.	285 g HNO_3 (96 d%) =	27,6 g HNO_3 (100%)	= 36,3%
	47,6 g H_2SO_4 (94%) =	11 g H_2SO_4 (100%)	= 14,7%
		37,5 g Rest H_2O	= 49,0%
	760 g	76,1 g	100%

Digitized by Google

Mischsäure II	280 g HNO_3 (96,3%) =	184 g HNO_3 (100%) =	24,5%
	47 g H_2SO_4 (97%) =	46 g H_2SO_4 (100%) =	6,3%
	—	127,5 g H_2O =	16,3%
	760 g	760 g	100%

Die Reinigung resp. Stabilisierung der Nitrocelluloses machte Schwierigkeiten, es wurden verschiedene Methoden versucht, so Auskochen, Auskochen mit Soda. Schließlich wurde nach dem Patent von O. R. Schulz (D. R.-P. 133954) unter Druck in einem Autoklaven ausgekocht. Durch die Wildsche quantitative Stabilitätsprobe wurde festgestellt, daß dadurch eine gründliche Reinigung erfolgte und eine genügende Stabilität erzielt wurde.

III. Die Untersuchung der Kollodiumwolle erstreckte sich auf die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes, der Aschengehaltes, des Zellulosegehaltes, der Kupferzahl, des Stickstoffs, der Tauchzeit. Der Feuchtigkeitsgehalt wurde bestimmt durch Trocknen der Substanzen im Toluoltrockenschrank bei 102—105°, bis die Hauptmenge der Feuchtigkeit entfernt war. Alsdann wurde im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet, bis Gewichtskonstanz erreicht war. Es ergaben sich Werte von 3—12% während die Mehrzahl derselben bei 6—7% lag. Die Werte der Kontrollproben wiesen teilweise erhebliche Differenzen auf (bis 0,3%). Die Trocknung beanspruchte ca. 4 Wochen. Die Nitrocellulosen wurden nur im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Werte 0,9—6% in der Mehrzahl 1—2%. — Die Bestimmung des Aschengehaltes geschah in der üblichen Weise. Es ergaben sich für Zellulosen die Werte 0,4—7,8%, wobei die hohen Aschengehalte der Strohzellulosen (1,6—3,3%) auffallen. — Die Nitrocellulosen wurden mit HNO_3 verascht. Werte 0,31—0,9%. Strohstoff zeigt auch hier die höchsten Aschengehaltswerte. — Der Zellulosegehalt wurde bestimmt nach einer von Renker angegebenen Methode. Da sich nach der Methode von Cross und Bevan so große Schwankungen in den Werten der Kontrollproben ergeben hatten, wurde mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung gearbeitet. Der Zellulosegehalt der rohchlorierten Zellulosen ist aber 0,05—4,15% niedriger als der von Baumwolle. Er ist bei gebleichten (auch technisch) Zellulosen höher als bei ungebleichten. — Die Kupferzahl wurde nach Angaben von Bodmalm und Pfaal bestimmt. Es wurde ein selbstkonstruierter Apparat benutzt. Das niedergeschlagene Kupfer wurde gelöst und elektrolytisch abgeschieden. Es ergaben sich für Zellulosen Werte von 1,56—3,47, für Baumwolle 0,4. Die Stickstoffzahl wurde bestimmt nach Vieweg. Die erhaltenen Zahlen weisen den nach Schwalbe bestimmten Kupferzahlen ähnliche Abweichungen nicht auf. — Die Tauchzeit wurde bestimmt durch Aufwerfen von 1 g Zellulose auf Mischsäure (Zusammensetzung beliebig, natürlich mußte die dann einmal gewählte Zusammensetzung für ähnliche Versuche beibehalten werden) und Notieren der Anzahl Sekunden, die zum völligen Benetzen verbraucht wurden — nach Plant.

IV. Die Untersuchung der Nitrocellulosen erstreckte sich auf die Bestimmung der Feuchtigkeitsgehalte und Aschengehalte, die beide weiter oben schon erwähnt sind, des Stickstoffgehaltes, der Löslichkeit in Äther-Alkohol, der Stabilität nach Will, der Stabilität nach Abel, der Verpuffungstemperatur, der Ausbeute. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes geschah nach der im Bericht, Die Schießbaumwolle (1905), S. 216 angegebenen Methode von Schulze-Tiemann mit der abends adjustierten Apparatur. Es wurden N-Gehalte von 10,73—13,78% N erzielt — die Schießbaumwollen würden also Hepta- bis Dodekanitrocellulosen (berechnet auf die Formel der Zellulose $C_6H_{10}O_5$) entsprechen. Es zeigt sich, daß sich mit technischen Zellulosen ebenso hohe, ja höhere N-Gehalte erreichen lassen wie mit Baumwolle (Sulfitzellulose 12,78%, 13,31%, Baumwolle 13,10%). Die Strohzellulosen weisen einen niedrigeren N-Gehalt auf wie die Sulfitzellulosen. Die Äthyläthylalkohollöslichkeit wurde bestimmt nach der im Bericht angegebenen „Englischen Vorschrift". Es ergab sich in den meisten Fällen eine Löslichkeit von ca. 40%. Eine aus Kulitzellulose hergestellte Nitrocellulose wies eine Löslichkeit von nur 13% auf, gegenüber einer Löslichkeit von 42% einer auf gleiche Weise aus Baumwolle dargestellten Nitrocellulose. Die Stabilität nach Will. Die quantitativen Stabilitätsproben sind sicher den qualitativen vorzuziehen. Bekannt sind die Methoden von Will, Bergmann und Junk, Obermüller. Bei der Wildschen Stabilitätsprobe werden die durch eine Temperatur von 135° aus Schießbaumwolle abgespaltenen Gase durch einen Kaliumkaustroxer abgeführt und alsdann glühender Kupfer geleitet, in findet eine Reduktion der Stickoxyde zu Stickstoff statt, der in einem mit KOH zur Absorption der Kohlensäure gefüllten Eudiometer aufgefangen wird. Der Apparat aus Will (Angew. Chemie 743, 1901) wurde in etwas anderer Art ausgeführt. Als Erhitzungsgefäß wurde ein Vulkanischer Bombenofen benutzt. In diesem war ein Glasröhre mit angeschmolzenem Glasbehälter (Zersetzungsgefäß) zur Aufnahme der zu untersuchenden Nitrocellulose nachhaltbar angeordnet. Die Temperatur des Bombenofens (135°) war eingestellt durch eine rückfußgeeichte Xylol-Toluolmischung. An Stelle eines Kippschen Apparates der Bitter-Unzenhuschlichkeiten verwendet hatte, wurde eine Kohlensäurebombe verwendet. In den Apparat eingeschaltet war auch ein Schwefelsäurerichtbe-Ventil, sowie eine Kupferspirale zur Reduktion der Stickoxyde. Nachdem der ganze Apparat mit CO_2 gefüllt und im Erhitzungsgefäß eine Temperatur von 135° erreicht war, wurde die Gasröhre abgeschoben, die abgespaltenen Gase (N-Oxyde) wurden durch die CO_2 fortgeführt, durch die glühende Kupferspirale reduziert zu Stickstoff, als solcher in einem zur Absorption der CO_2 mit KoH gefüllten Eudiometer aufgefangen und viertelstündlich die Zunahme notiert. Durch Umrechnen von Zeit und abgespaltener Stickstoffmenge in ein Koordinatensystem erhielt man ein anschauliches Bild über die Stabilität der untersuchten Nitrocellulosen. Der Verlauf der Kurven ist ein ziemlich geradliniger. Die Lagerung von Schießbaumwolle scheint zu bewirken, daß die Abspaltung eine gleichmäßigere wird. Die größte Abspaltung zeigt eine der Strohzellulosen. Die Werte der abgespaltenen und pro 1 g und 1 Stunde berechneten Menge N liegen teils unterhalb, an oder nur wenig oberhalb der von Kast — Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung von Spreng- und Zündstoffen 1909, 144 — angegebenen und zulässigen Grenze ein. Zeichen dafür, daß bei technisch gut durchgeführter Nitrierung und Stabilisierung der Nitrocellulose dieselbe den behördlichen Anforderungen vollauf genügen würde. Abspaltung

Sulfitzellulose Ccl 0,4—0,6 ccm pro 1 g und 1 Std.,
Ccc 0,37 ccm pro 1 g und 1 Std.
Baumwolle 1 0,71 ccm pro 1 g und 1 Std.,
„ 2 0,84 „ „ „ „

Die Stabilität nach Abel wurde nach Angaben von Kast ausgeführt. Bei keiner der hergestellten Nitrocellulosen wurde eine Testzeit von 40 Minuten erreicht. Die Verpuffungstemperatur wurde nach Kast bestimmt. Es wurde bei allmählichen Steigerung der Temperatur einmal eine Verpuffungstemperatur von über 180° erzielt, demnach die gesetzliche Grenze erreicht. Als ein Maß für die Beurteilung der Stabilität sind Verpuffungstemperaturen nicht anzusehen. Die Ausbeute ist aber größten bei der aus Baumwolle hergestellten Nitrocellulose (35—34 g), sodann bei gerbsäuren Sulfitzellulosen (30 bis 34 g). Ein Säuregemisch — Mischsäure II — mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., wirkt bei Verwendung von Nitrocellulosen aus Sulfitzellulose sehr ungünstig auf die Ausbeute ein. Es werden von 25 g lufttrockener Zellulose nur 17 g Schießbaumwolle erhalten. (Löslichkeit in Äther-Alkohol 92%).

Bei Betrachtung der erhaltenen Werte zeigt sich, daß einmal die Werte bei den Untersuchungen der Zellulosen und Baumwolle abgesehen von Strohzellulosen, zum andern die Werte der daraus dargestellten Nitrocellulosen nur geringe Abweichungen aufweisen. Zieht man außerdem in Betracht, daß verschiedene Werte einer aus Sulfitzellulose hergestellten Nitrocellulose sich günstiger erweisen als die Werte der aus Baumwolle hergestellten Nitrocellulose, so liegt der Gedanke nahe, daß Sulfitzellulose ganz gut für die Zwecke der Schießbaumwollefabrikation und Abnehmer Industriezweige sich verwenden lassen und besonders wenn Zellstoffvorräte verwendet würden wie die die Zellulosewaffenfabriken dieses. (Eigenbericht.)

Patent-Bericht.

Bedarfsartikel Linoleum, Wachstuch.

(Patentklasse 8.)

Brillantes Patent Nr. 12991/1911. Jude Fanrat Lipman in Zwei Hum (Russ.). Verfahren zur Herstellung eines Lederersatzes. Man pulverisiert Lederabfälle, mischt sie mit Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und Talk, erhitzt das Gemisch, trocknet und preßt es. Beispielsweise setzt man das Lederabfallen Kokosnußfaser, Papier-maché oder dergl. zu. K.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

D. R.-Patent Nr. 256596 vom 14. 1. 1910. Brillant Celluloid Syndicate Limited und V. E. Mason in Manchester. Verfahren zur Herstellung einer dickflüssigen und hochprozentigen Lösung von ammoniakalischem Kupferoxyd. Bisher stellte man Lösungen von ammoniakalischem Kupferoxyd für die Herstellung künstlicher Fäden in der Weise her, daß man Kupferspäne, elektrolytischer Kupfer oder überhaupt fein verteiltes Kupfer mit Ammoniakflüssigkeit und kalter Preßluft, Sauerstoff oder Ozon in besonderen Apparaten meist in Türmen in möglichst innige Berührung bei Temperaturen unter 5° C. brachte. Diese Lösungen haben jedoch allgemein der Nachteil, daß sie sich, farbenschwach, man sie nicht unter Kühlung, sondern bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt wurden, sehr rasch unter Abscheidung von Kupferoxydul bzw. Kupferoxyd zersetzen. Da aber das Lösungsvermögen für Zellulose dem Gehalt an Kupferoxydammoniak direkt proportional ist, so wird durch die mord eintretende Zersetzung die Brauchbarkeit der Kupferlösung ungünstig beeinflußt. Um daher brauchbare und haltbare Lösungen herzustellen, muß diese Abscheidung von Kupferoxydul bzw. -oxyd nach Möglichkeit verhindert werden. Nach zu gestellten Versuchen wird dies erreicht, indem man durch Zusatz geeigneter organischer Stoffe einerseits und langsam Sauerstoff abgebender Körper andererseits einen konstanten Gehalt an aktivem Sauerstoff in statu nascendi in der Lösung herbeiführt, wodurch nicht nur sehr viel Kupfer aus Ammoniak aufgelöst wird, sondern auch selbst bei Zimmertemperatur unverändert gelöst bleibt. Als organische Zusätze eignen sich als mehrwertigen Alkohole und deren Derivate, sowie die Salze der organischen Säuren, welche auf Kupfer in alkalischer Lösung nicht reduzierend wirken, z. B. Glycerin, Äthylchlorhydrin, Dextrin, Zitronensäure, Weinsäure, Glycolsäure usw., während sich von den leicht und langsam Sauerstoff abgebenden Körpern die Salze der Persäuren, das Schwefel-, das Bor- und andere

Digitized by Google

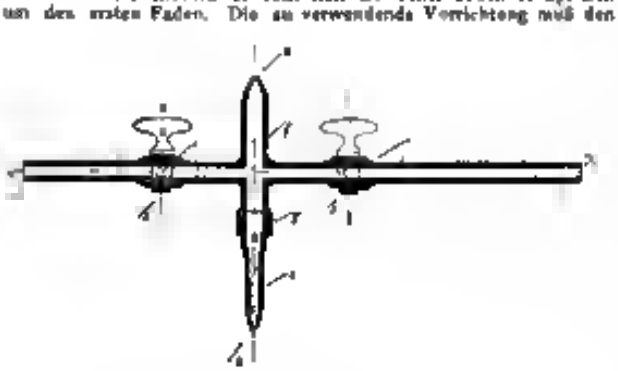
insbesondere die Natrium- und Ammoniumsalze wie Ammoniumpersulfat und Natriumperborat, bewährt haben. Hingegen sind die Superoxyde, wie Natriumperoxyd, Magnesiumperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd usw. nicht brauchbar, da sie bei Gegenwart von Ammoniak und organischen Substanz den Sauerstoff äußerst rasch, mitunter sogar explosionsartig, abgeben. Man übergießt feinen Kupferspan oder elektrolytisches Kupfer mit etwa 12 ds 15-prozentigem Ammoniak, setzt 3—4 Prozent Aetzkali zu und soviel Perborat oder Ammoniumpersulfat, daß ein Teil ungelöst bleibt, 3—10 Prozent, je nach Löslichkeit und Konzentration des Ammoniaks, und a der Regel ausreichend. Nach wiederholtem Umschwenken entsteht eine intensiv lebhaft dunkelblau gefärbte Lösung, die je nach Umständen und bei längerem Stehen bis zu 5 Prozent und mehr Kupfer, an Sauerstoff und Ammoniak gebunden enthält und selbst bei Zimmertemperatur keine Zersetzung erleidet. S.

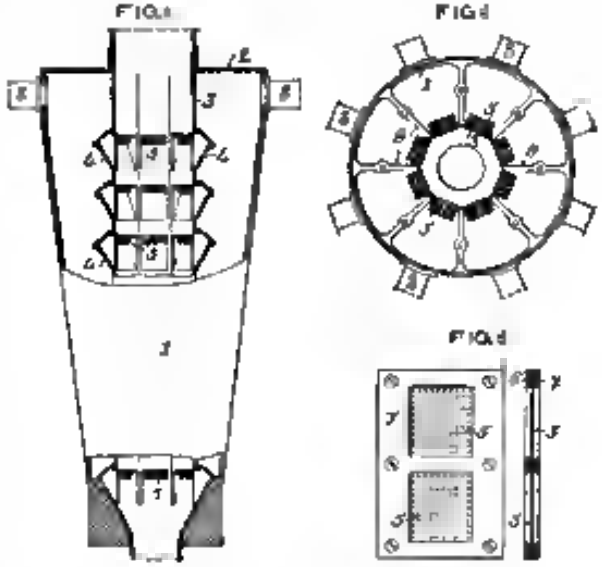
Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und d).

Fachmännisches Patent Nr 142215. P. Vindum: Verfahren zur Herstellung künstlicher versponnener Textilfasern. Bisher hat man sich in der Kunstseidenindustrie bemüht, lange Fäden zu erzeugen, die durch Zwirnen miteinander vereinigt wurden und sind der natürlichen Seide möglichst ähnelten. Auch Kunstseidenabfälle hat man nach Art der Schappe aus Naturseide oder der Bourrettesseiden verarbeitet, um daraus Garne für die Weberei zu gewinnen. Beide Verfahren sind ziemlich kostspielig, da sie beim Zwirnen und beim Kämmen verschiedene Manipulationen erfordern, z. B. um den Fasern die für die übliche Schappespinnerei notwendige parallele Lage zu geben. Vorliegende Erfindung bezweckt, nichtzusammenhängende Fäden zu erhalten, die so dünn sind, daß sie die gewöhnliche Dicke von Seiden-, Baumwollen- oder anderen Textilfäden nicht überschreiten und zwar zu solchen Bedingungen, daß diese Fäden, in parallelen Lagen aus nur aus Fasern angeordnet, schließlich auf den kontinuierlichen oder selbsttätigen Spinnmaschinen versponnen werden können und die Operationen vor dem Spinnen möglichst eingeschränkt werden. Um dies zu erreichen, werden die künstlichen Fasern bedeutend Ursprungs beim Herausnehmen aus den Spinndüsen oder dem Koagulationsbade parallel in mehr oder weniger zahlreichen Gruppen auf Spulen, Trommeln oder Haspeln von verschiedenem Umfange aufgenommen, je nach der Länge, die man dann den Fadenlagen geben will. Dann werden diese künstlichen, endlosen Fäden einmal oder mehrmals parallel der Achse des Haspels, auf dem sie aufgewickelt sind, zerschnitten. Die Lagen der so zerschnittenen Fäden bestehen also aus Fäden, die von einem Ende zum andern denselben Durchmesser haben, der nach Belieben eingestellt werden kann und bestimmt wird durch die Viskosität der Lösung, die Weite der Spinndüsenöffnungen, den beim Spinnen hervorgerufenen Druck und den auf die Fäden durch die Abzugswalze ausgeübten Zug. Die Fäden liegen in allen entsprechenden Punkten parallel und können auf den für das Verspinnen von Schappe, Wolle und Baumwolle üblichen Maschinen versponnen werden. Sie können auch mit verschiedenen natürlichen Fasern gemischt werden. Man erhält nach diesem Verfahren künstliche Fäden aus Einzelfäden von einer Feinheit, wie sie bei der Herstellung der künstlichen Seide bisher nicht erhalten werden konnten. Denn die Kunstseidenfäden müssen, um behandelt werden zu können, eine gewisse Widerstandsfähigkeit haben und können nicht unter 4—5 Denier hergestellt werden, die Produkte des vorliegenden Verfahrens mit 1—2 Denier. Diese Feinheit der Fäden ist besonders wertvoll für die Herstellung von Velour, Plüsch usw., die mit Kunstseide von 4 Denier und darüber nicht möglich ist. S.

Fachmännisches Patent Nr 443117. E.-M.-S. Gesellschaft: Verfahren zum Umhüllen von Gespinstfasern aus Asbest mit Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak oder von reinen Seiden oder von Gemischen von Zellulose mit Seide durch Durchziehen von Fäden durch Spinndüsenöffnungen, die mit den Lösungen von Zellulose usw. gefüllt sind. Läßt man einen Faden durch eine Zelluloselösung von genügender Dicke gehen und benutzt eine Spinnöffnung, deren Weite wenig größer ist als der Durchmesser des Fadens, so erhält man unter gewissen Bedingungen nicht eine zusammenhängende Schicht um den Faden, sondern es rollt sich als einer dünnen Spirale um den ersten Faden. Die zu verwendende Vorrichtung muß den folgenden Bedingungen entsprechen. Eine senkrechte Röhre ist an ihrem oberen Ende d fein ausgezogen und trägt zwei horizontale Röhren mit Hähnen. Der untere Teil der senkrechten Röhre ist erweitert und kann eine gläserne Spinndüse enthalten, deren fein ausgezogenes Teil den gleichen oder einen geringeren Durchmesser hat als das obere Teil. Die Schnitte der durch edenen Röhren sind vollkommen gleich. Die Zuführung der Lösungen geschieht durch die Enden auf mit oder ohne Druck je nach der Viskosität der Flüssigkeit. Werden gemischte Lösungen von Seide oder Zellulose in Kupferlösungen angewendet, so braucht kein Druck benutzt zu werden. Der zu behandelnde Faden befindet sich auf einer Trommel oder Spule ½—1 m über dem oberen Teil d; er wird durch die Spinnvorrichtung geführt und aus dem unteren Teil h herausgezogen. In diesem Augenblick öffnet man die Hähne bc und b'c' die Kupferlösung fließt den Apparat, fließt aber nicht durch h ab. Zieht man an dem Faden, so bildet sich der künstliche Faden, der sich in Spiralen um den ersten Faden legt, die je nach der Geschwindigkeit der Bewegungen enger oder weiter sind. Nach dem Austreten aus der Spinnvorrichtung geht der Faden durch ein Entkupferungsbad und wird nach dem Waschen aufgespult. S.

Fachmännisches Patent Nr 402002. A. Fallenstein: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung fadenförmiger oder bandförmiger Gebilde aus Zellulose. Das Verfahren besteht darin, daß man eine Lösung von Zellulose unter Druck durch eine große Anzahl feiner Oeffnungen in einen Strom von Koagulier- und Fällflüssigkeit eintreten läßt, dessen Geschwindigkeit im Verhältnis zu der der Zelluloselösung rasch so einstellt, daß die Fäden im Maße ihrer Entstehung weggeführt werden. Gibt man der Fällflüssigkeit eine größere Geschwindigkeit als den Strahlen des austretenden





Zelluloselösung, so werden die Fäden etwas ausgezogen und man kann ihnen eine große Feinheit verleihen. Das Verfahren bietet noch den Vorteil, daß er dauernd alle in Freiheit gesetzten oder gefällten Stoffe wegführt, so daß die Fäden in einem dauernd erneuerten und reinen Medium gebildet werden, so ermöglicht es einem billigen Preise große Mengen fadenartiger oder bändiger Zellulosegebilde herzustellen, die versponnen oder für die Herstellung von Kunstseide usw. weiter verarbeitet werden können. In der Zeichnung stellt Figur 1 einen senkrechten, Figur 2 einen waagrechten Schnitt durch die Vorrichtung dar, Figur 3 eine Einzelheit des Spinndüsen in Ansicht und Schnitt. Die Vorrichtung besteht aus einem kegelförmigen Behälter 1, der mit einem Deckel 2 und einem herausnehmbaren zentralen Rohr 3 versehen ist. Um den Rohr 3 sind im rechten Winkel eine große Anzahl geneigter Röhren 4 angeordnet. Auf der Oeffnung jeder dieser Röhren 4 ist, wie aus Figur 3 ersichtlich ist, eine Platte 5 mit den feinen Spinndüsenöffnungen zwischen den Rahmen 6 und 7 angeordnet. Die Platte 5 ist vorzugsweise aus Platin und trägt eine große Zahl feiner Oeffnungen. Die gegenüberliegenden Flächen der Rahmen 6 und 7 können mit feinen Rillen oder Vertiefungen versehen sein, damit die Platte 5 festgehalten wird. Der Behälter 1, das Rohr 3 und die Anklam 1 werden vorteilhaft aus Nickel hergestellt und in geeigneter Weise dicht gemacht. Die Zelluloselösung wird unter einem Drucke von einigen Kilogrammen auf den Quadratzentimeter durch mehrere Rohre 8 in den Behälter 1 eingeführt. Der Behälter 1 ist durch Scheidewände 9 in einzelne Abteilungen geteilt, deren jede für sich abgeschlossen und oder Betrieb gesetzt werden kann. Das zentrale Rohr 3 ist ebenso mit dem Behälter für die Fäll- und Koagulierflüssigkeit verbunden und enthält am unteren Ende eine Einrichtung zum Anhängen der erzeugten Gebilde. Wenn der Apparat arbeitet, so fließt die Zelluloselösung mit erhöhter Geschwindigkeit durch all die feinen Oeff

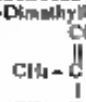
Digitized by Google

rungen in Form außerordentlich zahlreicher Fäden, die sofort durch die die Röhre 2 durchströmende Flüssigkeit gefällt und koaguliert werden. Die Fäden bilden in der Flüssigkeitssäule eine zyklische Lage, die sich bei Flüssigkeitsmangel weggeführt wird. Durch geeignete Einstellung der beiden Flüssigkeitsströme kann man die Zellulosegebilde feiner anziehen. Verwendet man in der Düse d statt der runden Löcher feine Schlitze, so erhält man Zelluloseschläuchen. S.

Künstliche Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr 250214 vom 15. IX. 1910. **Arthur Thomas Collins und William Rigbies Cunliffe in Southwark Tolls Gasworks Works, Gatehouse.** **Verfahren zur Herstellung von Kautschuk-Stoff.** Der Stoff besteht aus einer innigen Mischung kurzer aus Fasern dicht gebrochener Fäden mit Kautschukpasta oder einer ähnlichen plastischen vulkanisierbaren Masse. Es wird beispielsweise Glasgewebe verwendet, welcher in kurze Längen zerschnitten ist; deren Länge beträgt beispielsweise bei dem Glasgewebe Nr 11 etwa 12 mm. Die Länge der Fäden wählt zweckmäßig im Verhältnis zu deren Dicke, jedoch dürfen sie nicht so lang sein, daß sie sich zu Klumpen zusammenballen und so eine innige Mischung verhindern. Für Glasgewebe Nr 12 ist beispielsweise die günstigste Länge 25 mm. Bei Verwendung von größeren Längen haben die Fäden die Neigung sich während des Mischverfahrens zu verflechten, wodurch sie eine gleichmäßige Verteilung hindern. Die gegebenenfalls vorher mit einer dünnen Lösung von Kautschuk behandelten Fäden werden in einer Mischmühle mit Gummipasta innig vermischt. Diese Paste besteht zweckmäßig aus Paragummi, gemischt mit einer entsprechenden Menge von Schwefel, um einen Magnanen vulkanisierten Gummi nach der Schwefelung zu bilden. Der Gemisch kann natürlich auch aus Schwefel und anderem Kautschuk, Gummiersatz oder einem Gemisch verschiedener Gummisorten oder aus Gummi und Gummiersatz zusammen bestehen. Das so erhaltene Gemisch von Fäden und Paste kann in Platten oder Schichten verwendet oder aus ihnen können dann die gewünschten Gegenstände in der üblichen Weise gebildet werden. H.

D. R.-Patent Nr 255335 vom 28. XII 1909. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.** **Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz.** Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß man eine elastische dem natürlichen Kautschuk nahestehende Substanz dadurch erhalten kann, daß man β-γ-Dimethylbutadien der Formel

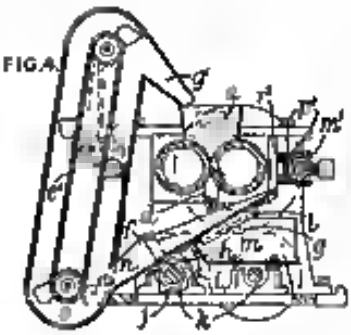


mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden oder als Verdünnungsmittel wirkenden Mitteln erwärmt. Man gewinnt auf diese Weise eine Substanz, die in ihrem Verhalten dem natürlichen Kautschuk entspricht und als sein höheres Homologes aufzufassen ist. Beispiel: 500 Teile β-γ-Dimethylbutadien werden mit 500 Teilen Benzol gemischt, die Mischung wird 14 Stunden lang im Druckgefäß auf 200° erhitzt. Durch Destillation mit Wasserdampf im Vakuum werden die Nebenprodukte abgetrieben, dabei bleibt eine zähe elastische Masse von kautschukähnlichen Eigenschaften. K.

D. R.-Patent Nr 250 924 vom 8. VIII 1911. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.** **Verfahren zur Darstellung eines dem Kautschuk ähnlichen Produktes.** Im Journal für praktische Chemie, Band 1, S. 109/116 hat Kondakow die durch Autopolymerisation der β-γ-Dimethylerythrens erhaltenen Polymerisationsprodukte beschrieben. Es wurde nun gefunden, daß sich diese Substanz in ein brauchbares und technisch sehr wertvolles, als Kautschuk- oder Guttaperchaersatz brauchbares Produkt umwandeln, wenn man sie der Einwirkung basisch wirkender Substanzen aussetzt. Beispiel: 100 Teile der von Kondakow beschriebenen Polymerisationsprodukte der β-γ-Dimethylerythrens werden in 100% Teile 2prozentiges Anilinwasser gelegt und 24 Stunden darin wasserbad. Durch Pressen auf der Weise erhält man nun dem so verbesserten Produkt ein gleichmäßiges gut haltbares Fell. Statt Anilin kann man in ähnlicher Weise auch andere basische Körper wie Ammoniak, Dimethylamin, Diäthylamin, Hexamethylenimin oder ähnliche verwenden. K.

Gestorben Patent Nr 54050. **Thomas Gann in New-Brighton.** **Verfahren zum Formen und Vulkanisieren von Gegenständen aus vulkanisierbarem Kautschuk.** Der vulkanisierte Kautschuk wird mittels erhitzter Platten komprimiert, deren Temperatur höher ist als die höchste Vulkanisiertemperatur. Zwischen die Platten und den Kautschuk wird hierbei eine Lage aus Papier, Metall oder anderem Stoff gelegt, welche den Übergang der Wärme der Platten so lange verhindert, bis die Luft aus dem Kautschuk ausgetrieben ist. H.

Erteilte Patent Nr 439514. **Alfred Wood in England.** **Mahlwalzwerk für Kautschuk und ähnliche Stoffe.** Unter den horizontalen Walzen ist ein Trichter a angebracht, in den das zu mahlende Material geschüttet wird. Nach dem Passieren der Walzen gelangt das Gut über eine Platte d auf ein Sieb f, das mittels der Kolbenstange Arm h, die mit einer Zahnscheibe j zusammenarbeitet, in hin- und hergehende Bewegung versetzt wird. Die durch das Sieb hindurchfallenden Stückchen sammeln sich in dem Behälter m, während das noch nicht genügend zerkleinerte Material auf einer Bahn n in eine Kammer o gleitet, um dort an die Stamme nach oben hebt und durch Rinne g1 wieder in den Trichter a schüttet. Zweckmäßig werden zwei derartige Walzwerke benutzt, wenn das Material nacheinander zugeführt wird. In diesem Falle wird unterhalb der Walzen des ersten Walzwerks, das nur der Vorzerkleinerung dient, eine schräge Sammelrinne angeordnet, welche gegenüber der Bahn n in die Kammer o mündet, so daß das Mahlgut durch den Elevator zum zweiten Walzwerk weiter befördert wird, das wie dargestellt ausgebildet ist. H.

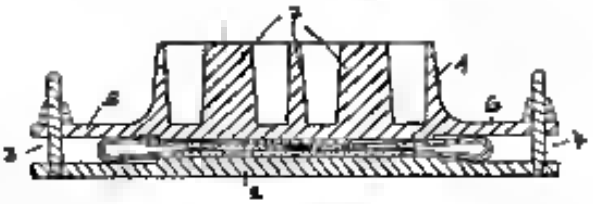


Erteilte Patent Nr 439644. **Emilbré Pagniol & Cie. in Frankreich.** **Verfahren zur Herstellung von Kautschukgegenständen.** Die Gegenstände werden aus Platten angefertigt und dann vulkanisiert. H.

Zurückgezogene Patent Nr 251212/1912. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.** **Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse.** Die durch Behandeln des Kondakowschen (aus β-γ-Dimethylbutadien erhältlichen) Produktes mit basischen Verbindungen gewonnene Substanz wird in der für natürlichen Kautschuk üblichen Weise vulkanisiert. K.

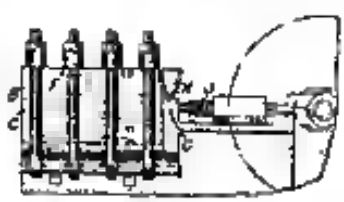
Beilegung erteilt Nr 247[illegible] vom [illegible] 1911. **Leon Guignet in Lyon-Villeurbanne.** **Maschine zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenzellen.** Bei einer Maschine, welche mit einem kegelförmigen Gehäuse versehen ist, in dem ein kegelförmiger Mahlkörper rotiert, bei ähnlich wie das Gehäuse innen mit Zähnen ausgerüstet ist, werden diese Zähne derart ausgebildet, daß die Tiefe der Zahnlücken und ihre Breite nach der Kegelspitze hin abnehmend abnimmt. Die Neigung der Zähne am Gehäuse ist zweckmäßig so der Steile des größten Durchmessers geringer wie entgegengesetzten Ende größer als die Neigung der Zähne am Mahlkörper. H.

Britisches Patent Nr 3226 v. J. 1912. **Camillo Mankin Matsch in Bad Liebenzell (Gdm.).** **Vulkanisierungseinrichtung.** Die Vorrichtung besteht aus einem Behälter 1, die auf bei zu vulkanisierende Stück aufgesetzt wird und mit einer Unterplatte 2 mittels



Schrauben 3, 4, verbunden werden dann, welche durch Lappen 5, 6 am Behälter geführt werden. Der Behälter wird mit einer bestimmten Menge eines Brennstoffes (Gasolin) gefüllt, der darauf angezündet wird. Damit die Hitze der Flamme gleichmäßig auf den Boden des Behälters übertragen wird, ist dieser mit mehreren Rippen 7 versehen. H.

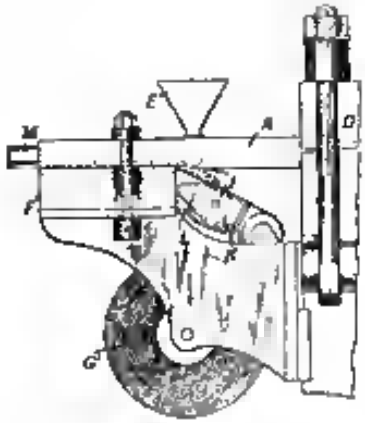
Beilegung erteilt Nr 6349 v. J. 1911. **R. G. Kuhn in Wimbledon, London.** **Aufbereitung von Kautschuk.** Der gemahlene Kautschuk wird vor dem Pressen erwärmt und sodann bei einer wesentlich höheren Temperatur geformt. Eine hierzu geeignete Maschine besitzt einen Schüttelbehälter H, Preßkolben J, welche in Preßkammern G passen und an diese sich anschließende Formen C zwischen Platten B mit Heizdüsen F. Der Trichter H wird mittels einer in den angebenden Heizschlange erwärmt und enthält eine Rührvorrichtung. Der in den Trichter H geschüttete Kautschuk wird unter Umrühren auf nicht mehr als 30° C. erhitzt, gelangt dann in die Kammern G, von wo er in die Formen C gepreßt wird. Diese sind auf 142 bis 149° C. geheizt. H.



Britisches Patent Nr 5341 v. J. 1911. **R. G. Kuhn in Wimbledon, London.** **Vorrichtung zur Herstellung von halbfertig langen Kautschukgegenständen.** An der Mundstück D des Strangpressen ist eine Form A angeschlossen, durch

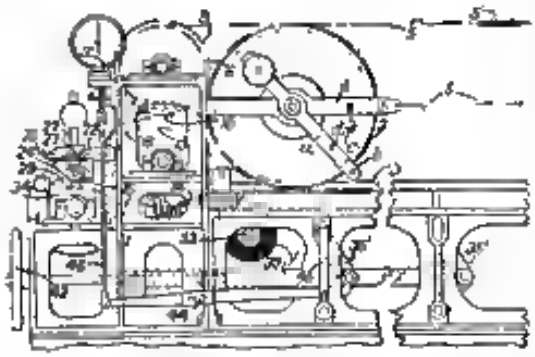
Digitized by Google

welche den geformte Kautschukstrang M hindurchtritt. Unter der Form ruht drehbar in Lagern eine Rolle auf der ein Streifen G' mit Kautschuk überzogenes Gewebe aufgewickelt ist. Dieser wird durch einen Schlitz J in die Form A eingeführt, von dem hindurchlaufenden Strang M mitgenommen und dadurch fest gegen den unteren Rand des Stranges gepreßt. An der entsprechenden Seite der Form A ist ein Heizkörper F vorgesehen, der den Kautschuk soweit erhitzt, daß eine Vereinigung zwischen diesem und dem Bande erreicht wird.



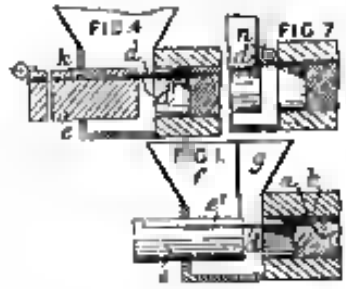
Durch Trichter E wird Talkum oder ein ähnlicher Stoff auf den Kautschukstrang aufgebracht, um die Reibung zu verringern, ebenso überzieht die in den Behälter L eintauchende Walze K die Unterseite des Bandes mit dem gleichen Stoff. Der geformte Gegenstand verläßt die Maschine demgemäß teilweise mit einer Gewebeauflage versehen. Sei diese aus mehreren Seiten angebracht werden, dann müssen naturgemäß ebensoviele Heizkörper und entsprechende Stoffführungen vorhanden sein. H.

Engl. Patent Nr 6711 a J 1911. C. Ingersoll in London und A. W. Willins in Surrey. Maschine zum Walzen Pressen und Formen von glasierten Steinen. Die Maschine, welche vor allem zur Bearbeitung von Kacheln oder ähnlichen Steinen dient, besitzt eine Walze 3, die über einem Tisch, auf welchem sich das Material befindet, hin und her gerollt wird. Durch Tiefstellen der Walze oder Anheben des Tisches wird der Preßdruck allmählich gesteigert. Der Tisch wird demgemäß von Kniehebeln 35* getragen, die mittels Stange 36 und Handrad 12 verstellt werden können. Die Walze 3 ist an dem Gestell 1 geführt und wird durch eine Kette d vorwärts und rückwärts gezogen, welche um Räder d gelegt ist. Das eine Rad d wird von der Welle 15 durch Schnecke 14, Schneckenrad 13, sowie Zahnräder 16 und 9 angetrieben. Anschläge d an der Kette 8 wirken auf einen Hebel 19, welcher mittels Hebel 21, Arm 23,



Hebel 24, 27 und Arm 29 den Kupplungskörper 34 verstellt und damit die Bewegung des Kettenantriebes umkehrt. Nach jedem vollen Hin- und Hergang der Walze 3 wird der Gewichtshebel 27 welches mit Hebel 21 zusammenhängt, in der Mittelstellung festgehalten, indem eine Klinke des Stift 27* läßt. Hierdurch wird der Antrieb stillgesetzt. Nunmehr wird der Tisch um ein Geringes angehoben und die Maschine wieder in Gang gesetzt. Die Stellung des Tisches gibt eine Anzeigevorrichtung a an, welche durch Stange 46, Hebel 14 und Arm 48 mit dem Tisch in Verbindung steht. Der Tisch und die Walze sind hohl und werden durch Dampf zum geheizt. Ein Band y, welches von Rolle 53 abgewickelt werden kann, dient als Träger für die Masse. Diese kann auch zwischen Platten eingeschlossen werden, um ein Anhängen an die Walze 3 zu vermeiden. Zur Herstellung von Streifen werden Messer auf einer Welle d angeordnet, die am Arm a gelagert ist, der außerhalb am Walzengestell 1 drehbar ist. Die Messer können angehoben und durch äußere Wirkung gesetzt werden, indem ein Haken a über den Stift d gehakt wird. H.

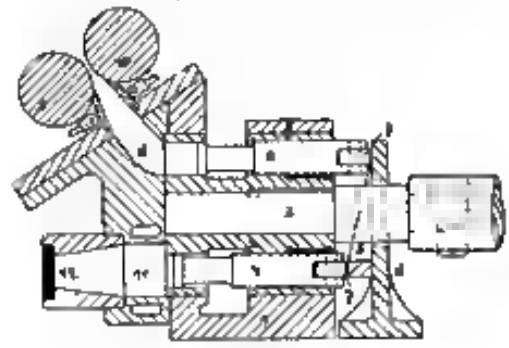
Britisches Patent Nr 3298 a J 1911. Thomas Gunn in New Brighton. Herstellung von Kautschukgegenständen aus gelatinisiertem Altkautschuk. Der gepulverte Altkautschuk wird in bekannter Weise in Formen gepreßt und erhitzt. Hierbei werden Vorrichtungen benutzt, bei denen das Material mittels einer Kolbens in kleinen Portionen in die Form beschickt wird. Gemäß Fig. 1 ist der Kolben a mit einem Schlitz versehen, so daß er sich über eine feste Platte d bewegtbewegen kann, welche den Formraum in zwei Teile teilt. Durch den Trichter f wird unterhalb der Platte d Weichkautschuk zugeführt, während aus Trichter g



über Platte d Hartkautschuk gelangt. Letzterer wird durch den Teil a, ersterer durch den unter der Platte d arbeitenden Kolben a komprimiert. Es bildet sich demgemäß in der Form ein teilweise aus Hartkautschuk d und aus Weichkautschuk a bestehender Gegenstand, z. B. ein Radreifen. Die Einrichtungen nach Fig. 4 und 7 ermöglichen die Herstellung von Gegenständen mit Einlagen. Diese wird bei ersterer durch einen Kanal d in Kolben a und d* in der Platte d zugeführt und von beiden Seiten mit Kautschuk umgeben, oder gemäß Fig. 7 über Rolle a unterhalb der Platte d auf eine Seite des Gegenstandes geleitet. H.

Britisches Patent Nr 8613/1911. Thomas Daniel Kelly in Southend-on-Sea. Kautschukersatz. Man verwendet zur Herstellung der neuen Masse vegetabilische Öle in rohem oder oxydiertem Zustand, ferner Ölsamen, Torf, Naturgummi oder zehnhaltige Pflanzen und dehydriert die daraus hergestellten Produkte mit Salpeter und an Schwefelsäure in der Wärme. K.

Britisches Patent Nr 16 481 a J 1911. William Henry Haydock in Manchester. Schlauchpressen für Kautschuk und ähnliche Stoffe. In dem Gehäuse 1 ist ein zylindrischer Körper 2 drehbar, welcher auf einer Welle 8 befestigt und mit einer Anzahl gerader zur Welle verlaufender Bohrungen versehen ist. In diesen Bohrungen sind Kolben d verschiebbar und werden durch eine ringförmige Führung 5 an einem festen Bord d bei der Drehung des Körpers 2 vorwärts geschoben, indem Rollen 7 an den Kolben auf der Führung 5 entlang laufen. Die Bohrungen im Körper 2 kommen bei der höchsten Stellung mit einem Kanal d in Übereinstimmung.

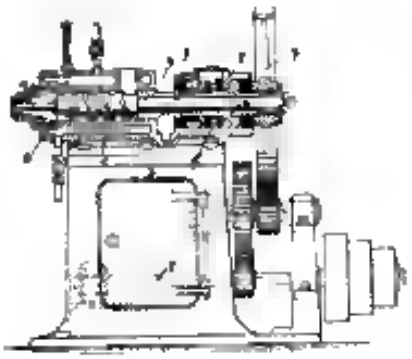


in den mittels Walzen 9, 10 Kautschukmasse befördert wird. Die Pressung der Masse bewirkt ein Eindringen der Masse in die jeweils oben befindliche Bohrung, so daß diese mit Kautschukmasse gefüllt wird, wobei der Kolben bis zur Anlagen der Rolle 7 gegen die Führung 5 zurückgeschoben wird. Während weiterer Vorgang bei jeder Bohrung wiederholt, kommen die gefüllten Bohrungen nach unten in die dafür Stellung vor einen Kanal 11, der in das Mundstück 12 mündet. Hier werden die Kolben vorgeschoben, so daß die Masse zum Mundstück herausgepreßt wird. H.

Britisches Patent Nr 11 483/1911. Hubert Lampitt Taray und George Spencer in Manchester und Edwin Louis Cordtsklay in Ghandis Helmahal Manchester. Verfahren zur Kaguschlösung aus Alt- und Abfallkautschuk. Der Altkautschuk wird zerkleinert und dann der Einwirkung einer konzentrierten Chlorzinklösung in einem luftdicht geschlossenen Gefäße bei 212—400° F (320—334° F) ausgesetzt und gewaschen. K.

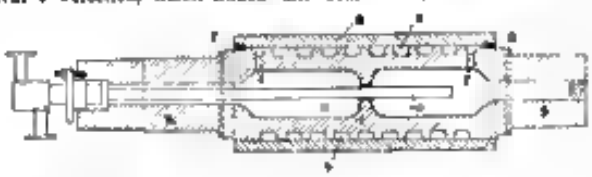
Britisches Patent Nr 12837 a J 1911. Henry Berry & Co. Limited in London und James William Thornley in

Google



Maschinenfabrik Schlaudt-Partner für Kautschuk. Das Pressengehäuse 1 ist mit einem Lagerkörper 2 in einem Stück gegossen und ruht auf einem Grundteil 3. Zwischen den Teilen 1 und 2 befindet sich eine Aussparung 4, so daß der Lager durch die Heizkammer 5 nicht erhitzt werden kann, außerdem aus dem Gehäuse austretender Kautschuk nicht in die Lager gelangen kann. Die Schneckenwelle ist aus einem Stück 6 angegossen, welche mit Kugel- oder auch Rollenlagern 7 läuft, während das Schneckenrad von dem Lager 8 aufgenommen wird. Die Anordnung der drei Lager in einem geschlossenen Gehäuse gestattet hier gute Ölung, indem der Hohlraum des Gehäuses mit Öl oder einem anderen Schmiermittel gefüllt wird. Der Antrieb der Schneckenwelle erfolgt durch Zahnräder von einer unten im Gestell 3 gelagerten Welle 9. B.

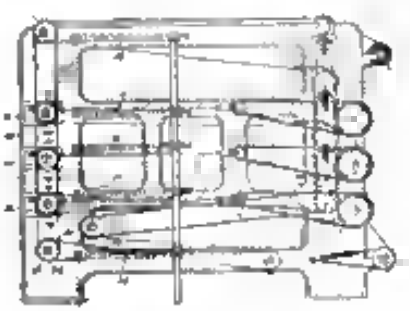
Walzenkörper Patent Nr. 248606 v. J. 1911. Société A. Dilas & Cie. in Cirrenal-Frenand. Walze für Maschinen zum Vorwalzen von Kautschuk, Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. Der Walzenkörper 1 ist mit den Zapfen 2 und einer Stirnnut 4 versehen, deren Boden mit dem Walzenhohlraum 5 durch



Bohrungen 6 und 7 in Verbindung steht. Auf den Walzenkörper ist ein dünnwandiger Mantel 8 aufgeschoben und mittels Schrauben 9 befestigt. Dampf, Kühlwasser usw. wird durch Rohr 10 in die Walze geleitet, strömt sodann durch die Nut 4 und durch den Zapfen 2 zur Walze wieder heraus. Infolge des dünnen Mantels 8 findet eine gute und schnelle Übertragung der Temperatur des Kühl- oder Heizmittels auf das verarbeitete Material statt. H.

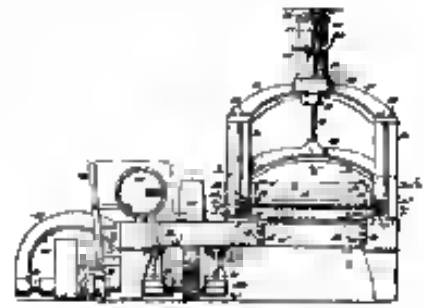
Beschleuniger Patent vom 27. Juli 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Substanzen. Butadien oder seine Substitutionsprodukte (substituiert durch Kohlenwasserstoffreste) werden in Gegenwart von natürlichem oder synthetischem Kautschuk eventuell in Gegenwart von die Polymerisation fördernden Mitteln polymerisiert. Z. B. man läßt eine Mischung von 100 Teilen von nach Beispiel durch Einwirkung von Natrium gewonnenem Kautschuk im Gewicht von 50 Teilen verflüssigten Erythrens stehen. Nach einiger Zeit ist die Polymerisation vollständig erfolgt. K.

Apparat Patent Nr. 1025398. William Salisbury in Springfield (Massachusetts). Streichmaschine. Im Maschinengestell sind mehrere Streichwalzen 12, 41, 63 mit Streichmessern 11, 21, 34 übereinander gelagert. Die Messer sind in den üblichen Weise gegen die Walzen durch Federn gegen Stellschrauben 16, 24, 36 und dünnen mittels der Griffe 15, 25, 37 umgelegt werden. Das zu streichende Stoff wird von Rolle 6 abgewickelt, gelangt nach Passieren der ersten Streichwalze 12 über



Führungswalzen 42, 43, 44, 35 und 39 zur zweiten Streichwalze 41, von dort über Walze 70 und eine der Walze 30 entsprechende zur dritten Streichwalze 63 und schließlich über Walzen 71 und 72 zur Aufwickelrolle 40. Um den Stoff nach jedem Aufstrich zu trocknen, sind Heizkörper 11, 45, 46, 47 und 48 vorgesehen, an denen der Stoff vorbeigeführt wird. H.

Aufwickelvorrichtung Patent Nr. 1024164. Samuel J. Still in Buffalo (New York). Maschine zum Wickeln von Schläuchen. In dem Maschinengestell sind zwei Walzen horizontal nebeneinander angeordnet und werden durch ein Zahnradvorgelege von der Welle 27 angetrieben. Genau in der Mitte über diesen Walzen ist eine dritte Walze 74 vorgesehen, deren Lager 69 in Ständern 30 verschiebbar sind und durch eine Traverse 68 miteinander verbunden werden, an welcher die Stange 80 eines im Luftzylinder 55 beweglichen Kolbens angreift. An den Lagern 69 sind Arme 91



drehbar befestigt, welche eine Rolle 92 tragen, die auf einem schrägen mit seitlichen Leisten 87 versehenen Tisch 86 ruht. Auf die horizontalen Walzen wird der aus einem Rohr bestehende Dorn gelegt, der mit einer Kautschukschicht, welche die Seele des Schlauches bildet, umgeben ist. Der Dorn wird durch Anschläge 93 genau in der richtigen Lage gehalten. Das die Einlagen ergänzende Streifen mit Kautschuk überzogenen Gewebes wird zwischen den Leisten 87 auf dem Tisch 86 unter Rolle 92 hindurch zum Dorn geführt und auf diesen aufgelegt. Nun wird man die Walze 74 auf den Dorn und setzt die Maschine in Gang. Der Gummistoff wird sodann zwischen den drei Walzen um den Dorn gewickelt, wobei die Walze 70 den nötigen Druck ausübt. An den Ende der Einlage schließt sich ein Kautschukstreifen an, welcher die andere Wand des Schlauches bildet. Ist auch dieser aufgewickelt, dann wird Walze 74 und Rolle 92 angehoben und der Schlauch aus der Maschine entfernt. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 534. Hutkäpfe für Frauenhüte aus dünnen Hölzern. Zollsatz 1 Mk. für ein Stück. Die Proben stellen sich dem Form nach als Hutkäpfe für Frauenhüte dar, die durch Zusammennähen dünnerer Geflechte aus Kunstseide (Litzen aus mehrgezwirnten Rohhaut) hergestellt sind und zu ihrer Vervollständigung als geschmacksbildende Zutaten nur noch einer geringfügigen Formveränderung und Ausrüstung bedürfen. Sie sind dabei wie vorausgesetzte (ungarnierte) Frauenhüte zur Gespinstware von Seide zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Hutkäpfe" und Stichwort „Hüte" Ziffer 2a, sowie Allgemeine Anmerkung 4. Herstellungsland ist Deutsch-Ungarn.

Tarifnummer 639. Zellulosehaut mit und ohne Glyzerinzusatz. Zollsatz 100 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Zellulosehaut mit und ohne Glyzerinzusatz bezeichneten Warenproben stellen sich als dünne, papierähnliche ungefärbte glashelle oder gelb gefärbte durchsichtige Blätter dar. Die Blätter sollen in Stücken von 4 Meter Länge und 80 bis 85 Zentimeter Breite eingeführt werden und dann dienen, Waren leichtlich zu verpacken. Nach dem Ergebnis der vorgenommenen Untersuchung ist die Ware zweifellos aus chemisch bereitetem Zellstoff hergestellt. Zur Erzielung einer gewissen Schmiegsamkeit soll von Zusatz von Glyzerin erfolgt sein, der indessen nicht nachgewiesen ist. In kochendem Wasser und dergleichen Weingeist ändert sich die Beschaffenheit der Ware nicht, so daß sie zu dem angegebenen Zwecke sehr wohl geeignet erscheint. Sie demnach sind ihrer ganzen Beschaffenheit und ihrer Zusammensetzung nach ein dem Zelloidin ähnliches Erzeugnis. Wegen des vorhandenen Glanzes ist sie als poliert anzusehen. Derartige Erzeugnisse sind nach der Tarifnummer 631 mit 150 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zelluloid" Ziffer 2. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 346. Zellulosemischung von Vriedorin. Unter den Bezeichnungen Velodurin, Velorin oder auch vergleichbares Klebemittel geht aus Holland ein rötlichbraunes, feines, in Wasser größtenteils lösliches Pulver von stechlichem Geruch und schwach zusammenziehendem, etwas bitterlichem Geschmack ein, das zum Abdichten der Luftschläuche bei Fahrräder und Kraftfahrzeugen

Digitized by Google

dient. Nach einem Gutachten der Kaiserlich-Technischen Prüfungsstelle, dem das Reichskanzler (Reichsschatzamt) in Uebereinstimmung mit dem Königlich Preußischen Finanzminister beigetreten ist, kennzeichnet sich die Veloduna als ein aus den Abfallagen der Salpetersäurehalbfabrikation gewonnenes Produkt der Gerbstoffgruppe der Tarifnummer 314, der dem Zollsatz von 40 Mk. vertragsmäßig 4 Mk. für einen Doppelzentner unterliegt.

Tarifnummer 174 Kesselsteinbildungen. Zollsatz 15 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Kesselsteinbildungen bezeichneten Proben 1 und 2 und erbrauchbraune Flüssigkeiten. Probe 1 soll für die Lösung und Verhütung von Kesselsteinbildungen in Kühlelementen, Probe 2 für die Behandlung von solchen in Dampfkesseln dienen. Nach der chemischen Untersuchung besteht Probe 1 aus 73,94 Prozent Wasser 11,80 Prozent Mineralbestandteilen (darunter 7,34 Prozent kohlensaures Natrium) 14,20 Prozent organischen Bestandteilen. Probe 2 aus 85,15 Prozent Wasser 7,37 Prozent Mineralbestandteilen (darunter 5,93 Prozent kohlensaures Natrium) 7,48 Prozent organischen Bestandteilen. Die organischen Bestandteile beider Proben bestehen aus unreiner Stärke in Lösung. Nach dem Gutachten der Antichemikers sind beide Warenarten als Sodalösung versetzter flüssiger Stärkekleister anzusehen. Amtlicher Warenverzeichnis Stichwort „Kesselsteingegenmittel" Absatz 2 und Stichwort „Stärkekleister". Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 242 Asphaltöl. Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Eine zähflüssige, tiefschwarze, nach Benzin riechende nach Angabe des Fragestellers zum Verkleben von Dachpappen bestimmte Masse, woraus bei der chemischen Untersuchung neben 0,1 Prozent Asche durch fraktionierte Destillation sich abscheiden ließen: 1. bei 122 bis 170° C ein Destillat von Charakter des Benzins, Dichte 0,69, 13 Prozent; 2. bei 240 bis 315° C, ein gelbes Oel aus Zersetzungsprodukten aus Mineralöl bestehendes sogenanntes Crack-Destillat Dichte 0,861 33 Prozent; 3. ein nicht unter 300 zähbeständiges Rückstand, 54 Prozent. Hiernach handelt es sich um eine asphaltartige Masse (nämlich um den aus den zu 2 und 3 genannten Warenteilen zusammengesetzten Mineralölrückstand), welche in dem zu 1 aufgeführten benzinartigen Mineralöle soweit möglich aufgelöst ist. Eine derartige Ware ist als Asphaltlack zu verzollen. Amtlicher Warenverzeichnis Stichwort „Asphaltlack". Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 313. Klebemasse (Zement). Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Eine dickflüssige, tiefschwarze, stark nach Teer riechende Masse, die angeblich lediglich zum Zusammenkleben von Dachpappen dienen soll, indessen, in dünner Schicht auf Metall oder dergleichen aufgetragen, nach dem Trocknen einen gleichmäßigen und glatten Ueberzug ergibt. Nach dem Ausfall der chemischen Untersuchung, wobei durch Destillation bei 150 bis 180° C. 21 Prozent Teerölen und ein nach weichen Rückstand erhalten wurde, liegt eine Auflösung von Teerrückständen in Teerölen vor. Hiernach ist die Ware als herkömmliches Erzeugnis aus Steinkohlenteer zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Asphaltlack" und Anmerkung dazu. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 416. Gewebte Spitzenstoffe, teilweise aus Kunstseide in Verbindung mit Metallfäden. Zollsatz einschließlich des Zollzuschlages 800 Mk. vertragsmäßig 640 Mk. für einen Doppelzentner. Die als gemusterter baumwollene Tüll in Verbindung mit Metallgespinst bezeichnete Ware ist als auf der Leuers-Rechlinetmaschine hergestelltes undichtes gemusterter Fadengebilde, bei dem die Muster durch den Wechsel von Dichte, Farbe und Stellung der Fäden hergestellt sind. Die Fäden bestehen teils in farbiger Kunstseide, teils aus Metallgespinst mit blauem Kern aus Baumwolle und teils aus erdwarz gefärbten Baumwollgarnen, die mit Metallfäden unvollständig überponnen sind. Die Ware ist wegen ihrer zeichen und sterlichen Musterung nicht als gemusterter Tüll, sondern als gewebter Spitzenstoff teilweise aus Seide nach der Tarifnummer 416 mit 800 Mk. für einen Doppelzentner und wegen der Verbindung mit Metallfäden mit dem Zollzuschlage von 10 Prozent, vertragsmäßig 8 Prozent zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Spitzenstoffe" Ziffer 1a und Allgemeine Anmerkung 3 zu Ziffer 1. Die Ware soll als Besatz für Kleider usw. Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 130. Zollbehandlung von nichtmineralischen Fettgemischen der Tarifnummern 205 und 207. Nach der gegenwärtigen Fassung der Anmerkungen d und d² zum Stichwort „Fette" des Warenverzeichnisses zum Zolltarife sind Fettgemische der Tarifnummern 205 und 207 von der Vergütung ausgeschlossen und sollen als ungenießbar sind, als Schmiermittel nach der Tarifnummer 260 zum Satze von 12 Mk. vertragsmäßig 7,50 Mk. für einen Doppelzentner Rohgewicht zu verzollen. Aus den Kreisen der Lichte- und Seifenfabrikanten ist mehrfach den Wunsch ausgesprochen worden, daß die nach ihren Bestandteilen zu den fettgemischen der beiden genannten Tarifnummern gehörigen, aber zum Genuß zweifellos nicht geeigneten Gemische von Kückenabfällen der Seefischfischerei (sogenannte Schiffsspartett) Gemische von Ölsäuredestillaten und dergleichen völlig verdorbene zweifelsos ungenießbaren Gemische von tierischen Fetten bei der Verwendung zur Herstellung von Seife oder Lichten von der Zollbehandlung als Schmiermittel ausgeschlossen und zum Zollsatze von 2 Mk. für einen Doppelzentner abgelassen werden. Nach den angestellten Erörterungen erscheint dieser Wunsch wirtschaftlich begründet. Dahin ist für vertreiben zu erachten. Fettgemische der bezeichneten Art — wegen ihrer Bestandteile wird auf die Anmerkung zum Stichwort „Kunstspeiseöl" des Warenverzeichnisses Bezug genommen — den in der Tarifnummer 130 mit dem Zollsatz von 2 Mk. für einen Doppelzentner namentlich aufgeführten Abfallfetten in der Zollbehandlung gleichzustellen. Die Vergällung dieser fettgemische wäre wegen ihrer Ungenießbarkeit überflüssig. Sie würde aber auch die mißbräuchliche Verwendung als Suppenmittel nicht verhüten können. Die Anwendung des Zollsatzes von 2 Mk. wird somit nur von der Überwachung der Verwendung zur Herstellung von Seife oder Lichten abhängig zu machen sein. Wenn die Lichte- oder Seifenfabrikanten die Fettgemische unmittelbar aus dem Ausland oder aus einschlossenen Zollagern beziehen, dürften besondere Maßnahmen (Erteilung von Erlaubnisscheinen, Buchführung usw.) nicht erforderlich sein, vielmehr wird in solchen Fällen die amtliche Überwachung der Verwendung im Betrieb ohne weiteres durch die Abfertigungsbeamten vorgenommen werden können. Abgesehen von diesen Fällen, namentlich bei der Einführung der Fettgemische im Handel, wird die Abfertigung zum Zollsatze von 2 Mk. für den Doppelzentner also nur auf Erlaubnisschein zuzulassen und dabei im allgemeinen folgendes Verfahren einzuschlagen sein. Die Einführungen dürfen auf den Bedarf des Verbrauchers zu beschränken, und die desgleichen Mengen sind auf dem Erlaubnisschein jedesmal abzuschreiben. Den Händlern ist die Verpflichtung aufzuerlegen, die Fettgemische nur an Besitzer von Erlaubnisscheinen abzugeben und über Zugang und Abgang durchaus genaue Anschreibungen zu führen. Die Betriebe haben über Zugang und Abgang ebenfalls Anschreibungen zu führen; nach jede Verwendung der auf Erlaubnisschein bezogenen Fettgemische rechtzeitig an der der zuständigen Zollstelle anzuzeigen, damit diese die Aufsichtsbeamten behufs Ausübung der Überwachung der Verwendung benachrichtigen kann. Eine entsprechende Abänderung und Ergänzung der Warenverzeichnisse und der Anleitung für die Zollabfertigung wird beim Bundesrat angeregt werden. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat die Bundesregierungen mit eigener Zuständigkeit durch Rundschreiben ersucht, die Zollbehörden ihrer Verwaltungsgebiete schon jetzt nach Vorstehendem anzuweisen. Die preußischen Zollbehörden hatten bereits entsprechende Anweisung erhalten.

Tarifnummer 343. Zollbehandlung von Dicklingpentin. Nach dem von der Kaiserlich-Technischen Prüfungsstelle vorgenommenen Feststellungen ist anzunehmen, daß zur Zeit reiner Terpentin der Tarifnummer 97 das natürliche Weichharz, im Handel überhaupt nicht mehr vorkommt, weil er an Ort und Stelle zur Gewinnung von Terpentinöl verwendet wird. Die unter der Bezeichnung Dickterpentin eingehende Ware von zähflüssiger Beschaffenheit, die äußerlich große Aehnlichkeit mit echtem Terpentin hat, besteht regelmäßig aus dem Rückstand der Terpentinölgewinnung, dem Harzöl zugesetzt ist. Durch den Zusatz von Harzöl stellt sich das Dickterpentin also zolltariflich als eine Auflösung von Harz in Harzöl dar, die gemäß Tarifnummer 343 einem Zollsatz von 25 Mk. für einen Doppelzentner unterliegt. Bei der Abfertigung von Dickterpentin der als reiner Terpentin deklariert wird, empfiehlt es sich unter diesen Umständen stets, durch eine chemische Untersuchung feststellen zu lassen, ob die Ware Harzöl enthält. Ist letzteres der Fall, so ist anzunehmen, daß das Harzöl absichtlich zur Auflösung des Rückstanden zugesetzt ist, so daß die Verzollung nach der Tarifnummer 343 zu erfolgen hat. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat die Bundesregierungen mit eigener Zuständigkeit durch Rundschreiben ersucht, die Zollstellen ihrer Verwaltungsgebiete hiernach mit Anweisung zu versehen. In dem Gutachten der Kaiserlich-Technischen Prüfungsstelle welches dem vorstehend besprochenen Rundschreiben zugrunde gelegen hat, ist noch besonders darauf hingewiesen worden, daß der Rückstand der Terpentinölgewinnung zwar ohne Zusatz von Harzöl fest ist und nach der Tarifnummer 97 zollfrei bleibt.

J. B.

Technische Notizen.

Fällbad für Viskose. Nach einem Verfahren der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld verwendet man bei der Herstellung von Kunstseide, Fäden etc. aus Viskose Fällbäder, welche unter Umständen direkt Zellulose lösen und dazu neben Gummi oder Zucker wirkenden Stoffen eine geringe Menge eines Zinksalzes zugesetzt oder in denen eine geringe Menge einer Zinksalzes gelöst worden ist. — Die Zusammensetzung solcher Fällbäder ist in Beispielen a (b) wie folgt gegeben:

Schwefelsäure	8,5 (8)	Teile	Natriumsulfat	14 (12)	Teile
Glykose	9 (10)	„	Zinksulfat	1 (1)	„
Ammoniumsulfat	4 (3)	„	Wasser	61,5 (63)	„

Die Benutzung des Zinksulfats im Fällbade führt zu einem Produkt, welches weniger herausstehende abgelösten Fädenenden enthält und in nassem Zustande etwas fester ist als ein Produkt ohne Zusatz von Zinksalz (Deutsche Patentanmeldung V 18332 vom 18. IX. 11.)

Reinigen von Roh-Butadien. Nach einem Verfahren der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich wird das — aus verschiedenen Ausgangsmaterialien stammende — Roh-Butadien in eine zur Polymerisierung geeignete Form gebracht, indem man nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs die unreinen Zyklopentadien durch Erhitzen in ein höher siedendes dimeres

Digitized by Google

überführt, die Kohlenwasserstoffe vom Charakter des Acetylens mit Hilfe ihrer Natriumverbindungen entfernt und den Rutadien durch Fraktionieren auf den gewünschten Reinheitsgrad bringt. (Deutsche Patentanmeldung C 35787 vom 28. XII. 1911.)

Hartzelluloid mit geringem Kampfergehalt. Nach einem Verfahren der Deutschen Zelluloidfabrik G. m. b. H. in Lank a. Rh. stellt man Hartzelluloid in der Weise her, daß man einer Zelluloidmasse von normalem Kampfergehalt feinst verteilte Nitrocellulose unter Zuhilfenahme von Alkohol o. dgl. mechanisch einverleibt. Es gelingt so, eine gleichmäßige Zelluloidmasse zu erhalten, in welcher der Kampfergehalt von etwa 25% bis auf etwa 8% herabgesetzt ist. Ein derartiges Erzeugnis ist nach seiner Fertigstellung ungleich härter als ein Zelluloid mit normalem Kampfergehalt und kann z. B. zur Herstellung von Kämmen und Messergriffen vorteilhaft Verwendung finden. (Deutsche Patentanmeldung D. 26590 vom 20. VI. 12.)

Gefärbte Zellulose-Fettsäureester. Nach einem Verfahren von Bernhard Berzyhewski kann man wasch- und lichtecht gefärbte Zellulose-Ester in einem einzigen Vorgang herstellen, indem der Farbstoff in dem Acylierungsgemisch selber oder in einem Teil (z. B. der Essigsäure) aufgelöst wird, worauf die Zellulose, Hydro- oder Oxycellulose in dieser Farbstofflösung unter Erwärmen gelöst wird. Beim Einspritzen einer so gefärbten Lösung (wie Formal-, Acetyl-, Propionylcellulose usw.) in die üblichen Fällungsmittel (wie Wasser, Benzol, Alkohol usw.) bestehen lebhaft und klar gefärbte Gebilde in der gewünschten Form als Garn, Film usw., die in der Fällung nicht bluten, beim weiteren Behandeln den Farbstoff nicht abgeben und dieselbe Echtheit wie ungefärbte besitzen. In Chloroform, Aceton, Dichloräthylen gehen die gefärbten Zelluloseprodukte klar in Lösung und lassen sich ohne Aenderung des Farbtons weiter verarbeiten. Als Farbstoffe sind in den Beispielen Eisenerzbraun, Metanilgelb, Chrysophenin, Echtscharlach, Scharlachmarden, substantives Schwarz aufgeführt. (Deutsche Patentanmeldung B 63482 vom 13. VI. 12.)

Darstellung von α-γ-Butadien bzw. Dimethylen. Nach einem Verfahren der Farbenfabriken Actien- und Stammfabrik werden dynamische Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe, welche mindestens eine Doppelbindung enthalten (bzw. solche Substanzen, welche in diese Kohlenwasserstoffe übergeführt werden können, nach ihrer Überführung in diese) oder Zyklopentane für sich oder in Mischung mit indifferenten Gasen bei gewöhnlichem, bzw. bei verminderten Druck auf höhere Temperaturen erhitzt. Zweckmäßig wird dafür gesorgt, daß das gebildete Butadien (bzw. seine Homologen) nicht allzu lange bei hohen Temperaturen ausgesetzt werden. (Deutsche Patentanmeldung B 63211 vom 22. V. 1911.)

Patentlisten.

Deutschland

Anmeldungen.

29b. B. 61335. Verfahren zur Verwertung der Abfallauslaugen bei der Gewinnung von Hartfasern aus den Blättern der Agaven und ähnlichen Pflanzen. — Hubert J. Eschen, Köln a. Rh. — 27. XII. 10.

29b. F. 36252. Verfahren zur Herstellung eines Fadengewirres mittels Zellulose-Xanthate. — Augustin Pellerin, Neuilly (Seine). — 4. VII. 11.

29b. V. 9635. Verfahren zur kontinuierlichen oder nur beschränkt unterbrochenen Herstellung von Zellulosefäden. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld. — 20. X. 10.

39b. F. 34108. Verfahren zur Herstellung von Kautschukersatzmassen und ähnlichen Homologen und Analogen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12. III. 12.

39b. F. 34109. Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz verwendbaren Materials. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 11. III. 12.

8k. L. 33276. Verfahren zum Appretieren, Füllen, Beschweren oder Schlichten von Geweben bzw. Gespinsten mit Viskose für sich oder im Gemisch mit anderen Appretur- bzw. Schlichtmitteln, oder mit weichmachenden Mitteln oder Füllstoffen oder Pigmenten oder Farbstoffen für sich oder im Gemisch untereinander. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. — 31. X. 11.

24a. D. 26463. Düsenträger bzw. Düsenträgerfix für Maschinen zum Spinnen künstlicher Seidenfäden aus Kollodium. Maurice Denis, Mons, Belgien. — 22. II. 12.

39b. D. 63263. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen. — Samuel Gluck, Den Haag, und Salomon Gulma, Amsterdam. — 19. V. 11.

39b. Sa. 14842. Verfahren zur Herstellung vulkanisierbarer Massen. — Hans Stein, Düsseldorf. — 29. XI. 11.

41g. S. 35441. Verfahren zur Neutralisierung der sich in Faserstoffen bei deren Herstellung oder Behandlung ansammelnden elektrischen Gegenladungen. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. — 14. I. 12.

29b. C. 23031. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Stoffen. — Chemische Fabrik Dessau, G. m. b. H., Dessau. — 9. VI. 12.

23g. F. 28959. Wasserdichte Folie. — Gottfried Pfuhl, Ottringen (Schweiz). — 4. VI. 12.

39d. B. 66417. Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 25. I. 12.

39b. K. 43996. Verfahren zur Darstellung nicht brüchig werdender galvanischer Massen, Filme, Fäden o. dgl. aus Acetylzellulose. — Kastil & Co., Ludwigshafen a. Rh. — 12. IX. 11.

39b. St. 16608. Verfahren zur Darstellung von wetterfesten und unverdrehbaren Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — Stockhausen-Kastenhofwerke G. m. b. H., Krefeld. — 4. IX. 11.

39b. C. 21638. Verfahren zur Wiedergewinnung in der Luft enthaltener Alkohol- und Ätherdämpfe. — Theodor Cöndalen in Freiport (Belg.). — 21. II. 12.

39b. D. 25343. Verfahren zur Herstellung vulkanisierbarer Massen zur Verarbeitung auf Filme besonders geeigneter Massen. — Henry Dunan in Paris. — 20. VII. 11.

39b. F. 27980. Verfahren zur Herstellung vulkanisierbarer, gegenstandloser Massen aus Phenolen und Formaldehyd im regelmäßigen Betriebe. — Dr. Fritz Fellah in Berlin. — 4. XII. 11.

Erteilungen.

29b. 241244. Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl. — E. de Haen, Chemische Fabrik „List" Sesia b. Hannover. — 24. VI. 11.

39a. 251260. Zentrifuge zur Abscheidung von Kautschuk aus kautschukhaltigen Flüssigkeiten. — Empire Cream Separator Co., Bloomfield, New Jersey. V. St. A. 1. VI. 11.

39a. 251262. Leistenartiger Fassonhaubenhobel rechteckigen Querschnitts zum Drehen von Knöpfen. — Union Schnitt- Maschinenfabrik G. m. b. H., Stuttgart. — 7. V. 11.

39a. 251512. Verfahren zur Herstellung von marmoriertem Kautschuk aus Faktis. — Dr. Alexander & Fassnacht, Chemische Fabrik Köpenick b. Berlin. — 25. X. 11.

39a. 251725. Vorrichtung zum Rauchen aus Kautschukmilch. — Robert Darry, Singapore. — 30. III. 11.

39b. 241209. Verfahren zur Herstellung eines unverbrennlichen Zelluloidersatzes aus Eiweißstoffen, wie z. B. Gelatine oder Kasein bzw. einem Gemisch dieser Stoffe. — Leon Louis Théodore Lebbé, Asnières, Seine. — 28. V. 11.

39b. 251374. Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 3. IX. 11.

39b. 251371. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Produkte. — Chemische Fabrik Hildesheim Dr. H. Nordlingen, Flörsheim a. M. — 7. VII. 10.

39b. 251372. Verfahren zur Herstellung fest gewordener zelluloidähnlicher Massen. — Celluloid Company, New York. — 7. VI. 10.

75b. 251258. Verfahren zum Kaschieren und zur Steigerung der mechanischen Festigkeit von Holz und Zellulose als Hauptbestandteil enthaltender Materialien. — Albert Louis Camille Nadon, Bordeaux. — 30. III. 12.

120. 251271. Vorrichtung zum Abscheiden von festen Stoffen, z. B. Zellstoff, aus einer in einem geschlossenen Gefäß unter Druck befindlichen Flüssigkeit, z. B. Zellstoffkochlauge mittels einer mit der geschlossenen Gefäß in Verbindung stehenden Filtervorrichtung, aus der bis in ihr von der Flüssigkeit getrennten festen Stoffe abwechselnd entfernt werden. — Alvar Mikalsing, Stockholm. — 4. VI. 11.

39b. 251129. Verfahren zur Erzeugung schwefelkohlenstoffhaltiger Massen, welche sich zur Herstellung schließender und isolierender Ueberzüge und Imprägnierungen eignen. — Kaspar Wladislaw Zäritzki. — 28. VIII. 11.

Gebrauchsmuster.

39a. 522971. Vorrichtung zum Vulkanisieren bestimmter Stellen von Gummigegenständen. — Continental Caoutchouc- & Gutta Percha-Compagnie, Hannover. — 24. XII. 11.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Kanfer in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Gerand (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tübingen), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Dittmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Hüttenberg-Dresden), Dr. Artur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fanta (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Gera), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Münchberg), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski Posad), Professor Dr. A. Jaeger (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Knauth (Berlin), Dr. A. Klein (Wien), Artur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Lützburg (Berlin), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Mülheim), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Max Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Eduard C. Worden (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15 Oktober 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich 1 mal. Preis für das Jahr 12 M. Einzelheft 1 M. Bestellungen durch alle Buchhandlungen und Postanstalten. Verlagsort München. Deutsche Reichspost: Postzeitungsliste. Oesterreich-Ungarn: Postsparkassenamt Wien. Schweiz: Schweizerische Post. Anzeigenpreis: 40 Pfg. für die 1-gespaltene Petitzeile, 30 Zeilen 1 M. Redaktionsschluß: Ende des Monats. Mitteilungen, Wünsche und Zuschriften sind zu richten an die Redaktion der Zeitschrift Kunststoffe, München, Wittelsbacherplatz 2. Verlag: Technischer Verlag, München, Paul Heyne-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 20

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ueber die Bestimmung der Mineralstoffe (Füllstoffe) in Kautschukwaren.

Vom K. Ober-Stabsapotheker Otto, Vorstand der chemischen Abteilung der hygienisch-chemischen Untersuchungs-Station des I. Armee-Korps, München.

Im Nachstehenden beabsichtige ich eine Zusammenstellung der bisher bekannten Verfahren zur Bestimmung der Mineralstoffe (Füllstoffe) in Kautschukwaren zu bringen — so weit mir die einschlägige Literatur zur Verfügung steht — nebst verschiedenen eigenen Versuchen für die Ermittlung und quantitative Bestimmung.

Nach F. Frank und E. Marckwald (Chemisch technische Untersuchungsmethoden von Lunge und Berl, III. Bd. S. 846) gibt es keine einzige Verbindung der anorganischen und organischen Chemie, die nicht auf ihre Brauchbarkeit für die Zwecke der Kautschukfabrikation geprüft worden wäre. Die wichtigsten derartigen Mittel sind:

A. Anorganische Füll- und Befestigungsstoffe:

Aluminium	Goldschwefel	Kieselgur, Talk, Asbest, Meerschaum, Amido, Florideerde, Talkum)
Eisen	Kermes	
Zink	Zinnober	
Messing	Eisenoxyde	
Bleioxyd	Cadmiumsulfid	
Mennige	Asbestbelag	Ultramarin
Bleiweiß	Kreide	Ton (verschiedene gefärbt)
Schwefelblei	Schwefelkalzium	
Bleisulfat	Gips, wasserfrei	Glimmer
Bleichromat (Chromgelb)	Gips, wasserhaltig	Glas
	Magnesia	Bimssteinpulver
Zinkoxyd	Magnesiumkarbonat	Anorganische Farbstoffe verschiedener Komposition.
Schwefelzink		
Schwerspat	Magnesium-Aluminiumsilikate (Infusorienerde)	
Lithopone		

B. Organische Füllstoffe:

Faktis, weiß	Retortenkarbon (Graphit)	Altgummi
Faktis, braun		Mineralöle
Fette Oele	Kautschukharze	Wachse
Lanolin	Harzöle	Asphalt (Bitumen)
Kolophonium	Vaseline	Mineralruhbau (Säureteer und Naterpiedekte)
Weich und Hartharze	Ceresin	
	Paraffin	
Weichpech (Teer)	Erdige Braunkohle	Regenerierter Gummi
Hartpech		
Harzpech	Stärke	Viskose
Braunkohlen, Petrolpech	Dextrin	Organische Farbstoffe
	Kartoffelmehl	
Kien- und Lampenruß	Faserstoffe (Zellulose)	

L. de Koningh (Nederlandsche Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxikol. 1898, 10, 145, d. Zeitschr. f. Untersuchg. d. Nahrgs. u. Genußmittel 1908, 1, 720) gibt zur Bestimmung der Mineralbestandteile in Gummiwaren an Stelle der sonst üblichen Verfahren durch Verascheln der zu untersuchenden Probe folgendes Verfahren an: 5 g der feinst zerteilten Probe werden in einem bedeckten Bechergläse mit 50 ccm rauchender Salzsäure behandelt, und nach stundenlangem Einweichen wird das ganze eine weitere Stunde auf 70° erwärmt. Sodann werden 50 ccm Wasser hinzugesetzt, das Unlösliche wird auf einem Filter gesammelt. Das Waschen mit siedendem Wasser nimmt einige Zeit in Anspruch, da die Säure der Gemisch umgebenden aufquillt, nachdem jedoch ein Liter Wasser angewendet worden ist, sind die Waschwässer im allgemeinen frei von Säure. Der Rückstand wird nun vorsichtig von dem Filter in eine gewogene Porzellanschale gebracht, wo er sich praktisch leicht veraschen läßt. Nach dem Trocknen auf dem offenen Wasserbade wird die Schale im Luftbade drei Stunden lang auf 110° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Schale gewogen, und das Resultat ist Gummi weniger der größeren Teil seiner löslichen Asche. Der Rest der Asche wird dann durch Glühen gelunden. Einige von de Koningh untersuchte Proben, welche beim einfachen Glühen etwa 50% Asche lieferten, gaben nach 10% nach der Säurebehandlung, und die Asche erwies sich als hauptsächlich aus Baryumsulfat bestehend. Wenn man zwischen Schwerspat und Silikaten zu unterscheiden wünscht, benützt du Koningh immer noch ein von ihm vor mehreren Jahren angegebenes Verfahren, welches darauf beruht, daß Baryumsulfat in heißer Schwefelsäure löslich ist und durch Zusatz von Wasser wieder vollständig ausgefällt werden kann. Das erste Filtrat kann, falls erforderlich, weiteren Untersuchungen unterworfen werden.

C. O. Weber (Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 313; d. Zeitschr. f. Untersuchg. d. Nahrungs- und Genußm. 1900, III, 317) gibt nachstehendes Verfahren an: Man kocht mit Chloroform und Nitrobenzol am Rückflußkühler etwa 1 Stunde lang und zwar verwendet man zum Gummi von 3 ccm Chloroform und 50 ccm Nitrobenzol auf 3 g Gummi. Nach dem Erkalten setzt man 100 ccm Aether hinzu, filtriert, wäscht auf dem Filter mit Benzin und Aether aus, trocknet und wägt den unlöslichen Rückstand.

Grimshaw (Chem. Zeitg. 1903, 436) empfiehlt folgendes Verfahren: Die zu untersuchende Gummiware wird im Soxhlet-Apparate mit kochendem Aceton ausgezogen, wodurch harte Oele, Kohlenwasserstoffe, Harze und freier Schwefel entfernt werden. Der Rückstand wird mit alkoholischer Natronlauge behandelt, wodurch die unkondensierten und oxydierten Oele und der mit diesen verbundene Schwefel und Chlor gelöst werden. Darauf wird durch eine Behandlung mit heißem Nitrobenzol der Teer und Asphalt zur Lösung gebracht und schließlich durch Extraktion mit heißem Nitrobenzol und Chloroform der Kautschuk, zugleich mit dem Vulkanisationsschwefel gelöst. Der Rückstand enthält dann mineralische Bestandteile und überschüssigen Schwefel.

F. W. Hinrichsen und W. Maurer (Chem.-Zeitg. 1909, Nr. 81) haben nachstehendes Verfahren zur Ermittlung der Füllstoffe in Gummiwaren als brauchbar befunden: 1 g des fein geschnittenen Materials wird in einem mit Luftkühler versehenen gewogenen Erlenmeyer-Kölbchen von 100 ccm Inhalt mit 25 ccm Petroleum (von 230 bis 260° übergehende Anteile) im Paraffinbade so lange zum Sieden erhitzt, bis aller Kautschuk gelöst ist. Nach dem Erkalten wird der Kolben mit Benzol aufgefüllt und über Nacht zum Absetzen der Niederschläge beiseite gestellt. Die überstehende Flüssigkeit wird sodann auf einem mit doppeltem Filtrierscheibchen versehenen gewogenen Gooch-Tiegel abdekantiert, Kölbchenrückstand und Rückstand auf dem Gooch-Tiegel wiederholt mit heißem Benzol, Petroläther, endlich mit Alkohol und Aether gewaschen. Tiegel und Kölbchen werden alsdann bei 105° C. getrocknet und gewogen. Man kann die Trennung der Füllstoffe von der Kautschuklösung durch Zentrifugieren erheblich beschleunigen. Man braucht dann nur die überstehende Lösung nach dem Zentrifugieren abzudekantieren, den Rückstand wiederholt mit heißem Benzol usw. zur Entfernung der letzten Reste des Kautschuks auszukochen und neu zu zentrifugieren. Die Füllstoffe bleiben im Kölbchen zurück und werden dann gewogen. — Bei Kautschuksorten, die sehr schwer durch Petroleum angegriffen werden, empfiehlt sich die Anwendung eines höher siedenden Lösungsmittels, z. B. Paraffinöl. In vielen Fällen kann man auch ein niedriger siedendes Lösungsmittel benutzen, um Verkohlungserscheinungen, wie man sie bei Verwendung von Petroleum hier und da beobachtet, auszuschalten. Als besonders brauchbar hat sich auch den Versuchen der beiden Autoren Kumpherol (Siedepunkt etwa 174° C.) erwiesen, mit dem man in der Regel halte, leicht abziehende Lösungen erhält.

J. Rothe (D. Gummi-Ztg. XII, 1907/8, 52) hält zur quantitativen Bestimmung von Mineralstoffen in Kautschukwaren in folgender Weise vorgehen: Man erhitzt die gröblich zerkleinerte Probe im Rundkolben von Jena-Glas mit 10 bis höchstens 15 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure (Vorsicht! Explosionsartige Erscheinungen) auf je 1 g abgewogene Probe auf dem Sandbade 1—2 Stunden lang so hoch, daß eine Entwärmung (hauptsächlich Stickstoffdioxyd) stattfindet und zuletzt schließlich die Hitze über freier Flamme, bis die Salpetersäure völlig verdampft ist und sich reichliche Schwefelsäuredämpfe entwickeln. Nach dem Erkalten fügt man zur dunklen Schwefelsäure nochmals 5—10 ccm rauchende Salpetersäure und erhitzt auf dem Sandbade bis schwachem Kochen, bis die Flüssigkeit hell geworden ist (etwa ¾ bis ½ Stunde). Wird der Kolben von ohne freier Flamme bis zum Sieden der Schwefelsäure erhitzt und färbt sich diese nicht wieder dunkel, so sind die organischen Stoffe völlig zersetzt; tritt noch Dunkelfärbung ein, so erhitzt man nochmals mit 5 ccm rauchender Salpetersäure, bis die Schwefelsäure hell bleibt. Nun kann auch die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure abrauchen. Zur Entfernung von Resten von Stickoxyden wird der Rückstand mit Wasser verdünnt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die von den organischen Stoffen befreite Probe wird nun entsprechend weiter behandelt.

Frank und Marckwald (Gummi-Ztg. 1908, XXII, 134) haben folgendes Verfahren zur direkten Bestimmung der Mineralbestandteile und Füllstoffe (mit Ausnahme der an Azeton löslichen und des Fehlens) angegeben. Die zu untersuchende, in üblicher Weise zerkleinerte Probe wird mit Azeton quantitativ extrahiert. Vom ungelösten Rückstand wird je 1 g mit 30 ccm Xylol in den für diesen Zweck besonders konstruierten weiten, starken Rundgasgläsern mit eingeschliffenen Glasstopfen abgewogen. Diese werden dann in einem Gestell, und zwar gleichzeitig 4 bis 6 Proben in einen Autoklaven eingesetzt, der vorher mit einer genügenden Menge Xylol als Heizflüssigkeit beschickt ist. Die Menge Xylol muß ausreichend sein, um jegliche Ueberhitzung des Apparates zu vermeiden. Dann wird geschlossen und nun langsam in etwa einer Stunde auf 15 Atm. angeheizt. Der Druck zwischen 15 und 18 Atm. muß während 3 bis 4 Stunden gleichmäßig erhalten werden. Drei Stunden Reaktionsdauer genügen im allgemeinen. Man läßt dann abkühlen und öffnet den Autoklaven. Hat sich das Reaktionsprodukt hier zu Bodensatz und Lösung getrennt, so wird nur mit dem gleichen Volumen Aether aufgefüllt und etwas umgeschüttelt; ist dies aber nicht der Fall, so werden zunächst 1 bis 3 ccm absoluter Alkohol hinzugesetzt, wobei noch geringe Kautschukteilchen ausfallen und die Suspensionen zu Boden treiben. Hierauf wird mit Aether aufgefüllt. Die Mischung bleibt über Nacht stehen. Der ungelöste Rückstand wird sodann auf einem gewogenen Filter (Nr. 400 Dieterich, Dresden) gesammelt, mit Aether nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Die etwaige Alkoholfällung wird durch Aether wieder vollkommen gelöst. Der gut ausgewaschene Filterrückstand ist meist ein trockenes, staubiges Pulver von grauer, schwarzer oder mehr oder weniger weißer Farbe, das die mineralischen Bestandteile, Kohlenstoff und andere mechanische Zusätze enthält. Die weitere Untersuchung erfolgt dann nach den sonst üblichen und allgemein bekannten Verfahren; von der weiteren Aufführung der Arbeitsweise kann daher hier abgesehen werden.

Nach J. Marcusson und F. W. Hinrichsen (Chem. Zeitg. 1910, Nr. 94) sind die beiden vorstehend aufgeführten Verfahren nicht ohne weiteres anwendbar, wenn in den Füllstoffen leicht zersetzliche Sulfide, z. B. Goldschwefel in roten Kautschukwaren oder flüchtige Kohlensäure abgebende Karbonate, wie Magnesiumkarbonat usw., enthalten sind. Sie schlagen daher folgendes Verfahren vor: Zunächst wird der fein zerteilte Kautschuk mit Azeton ausschüttelnd ausgezogen, um freien Schwefel zu entfernen. Von dem so extrahierten Kautschuk wird 1 g mit 20—30 ccm Anisol oder Phenetol (letzteres entspricht Anthrin) in einem gewogenen Erlenmeyer-Kölbchen von 100—200 ccm Inhalt auf 90—120° erhitzt, bis aller Kautschuk in Lösung gegangen ist und der Goldschwefel nebst sonstigen Füllstoffen sich am Boden des Kölbchens als feines Pulver abgesetzt hat. Hierzu sind

in der Regel 1—2 Stunden, je nach der Art des zu untersuchenden Kautschuks erforderlich. Nach erfolgter Lösung wird mit Benzin aufgefüllt und zentrifugiert. Die klare Lösung wird abgegossen, der Rückstand noch mehrfach mit Benzin zuletzt mit Alkohol und Aether ausgeführt und wieder zentrifugiert. Schließlich wird der Kolben mit Rückstand bei 105° getrocknet und gewogen.

In den vorstehend aufgeführten Verfahren wird eine ganze Reihe von Flüssigkeiten als Kautschuklösungsmittel angeführt. Es wurde von mir versucht festzustellen, wie diese verschiedenen Lösungsmittel auf einzelne der vielfach gebrauchten Füllmittel einwirken. Die Untersuchungen wurden ohne Anwendung von Gummi in der Weise ausgeführt, daß eine genau gewogene Menge des betreffenden Füllmittels in einem Erlenmeyer-Kolben mit dem Lösungsmittel während der bei den einzelnen Verfahren vorgeschriebenen Zeit auf die ebenfalls da angegebene Temperatur erhitzt wurde, sodann wurde mit dem vorgeschriebenen Verdünnungsmittel (Benzin) versetzt, durch einen gewogenen Neubauer Tiegel abfiltriert, mit Benzin, Alkohol und Aether ausgewaschen bei entsprechender Temperatur getrocknet und gewogen. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Uebersicht aufgeführt. Zu allen Versuchen wurde jeweils 0,1 g der verschiedenen Füllmittel in Arbeit genommen.

Füllmittel	Lösungsmittel	Wägeverlust g	Differenz +%	Differenz −%
Goldschwefel (über freien Schwefel)	Nitrobenzol	0,0995	—	0,0
	Phenetol	0,0910	—	0,0
	Kampferöl	0,1020	2,0	—
	Petroleum (230—250°)	0,0995	—	0,0
	Benzol	0,0926	—	7,5
	Xylol	0,0930	—	7,0
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0945	—	5,5
	Toluol	0,0950	—	5,0
	Terpentinöl	0,0978	—	2,2
	Kumol	0,0965	—	3,5
Goldschwefel (mit 20% freiem Schwefel)	Nitrobenzol	0,0845	—	15,5
	Petroleum	0,0965	—	14,5
	„ (230—250°)	0,0855	—	14,5
	Benzol	0,0785	—	21,0
	Phenetol	0,0860	—	14,0
	Xylol	0,0810	—	19,0
	Toluol	0,0685	—	31,5
	Kumol	0,0785	—	21,0
	Terpentinöl	0,0920	—	8,0
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0620	—	38,0
	Paraffinöl	0,0880	—	22,0
Goldschwefel (neuerer II Handel)	Nitrobenzol	0,0880	—	12,0
		0,0870	—	13,0
III	Phenetol	0,0880	—	11,2
III	Petroleum	0,0900	—	10,0
III	Benzol	0,0620	—	38,0
IV	Nitrobenzol	0,0830	—	17,0
IV	Phenetol	0,0530	—	47,0
IV	Benzol	0,0880	—	12,0
IV	Kampferöl	0,0905	—	10,5
IV	Petroleum (230—250°)	0,0840	—	16,0
Magnesiumkarbonat	Phenetol	0,0840	—	0,0
	Nitrobenzol	0,0845	—	0,0
	Benzol	0,0910	—	8,5
Magnesiumoxyd I	Nitrobenzol	0,0980	—	2,0
II	„	0,0985	—	1,5
	Petroleum	0,1000	0,0	—
	Kampferöl	0,1040	4,0	—
	Phenetol	0,0960	—	7,0
	Kumol	0,0960	—	3,5
	Terpentinöl	0,1000	0,0	—
Kreide	Nitrobenzol	0,0936	—	6,6
	Petroleum	0,0950	—	5,0
	Kampferöl	0,0955	—	4,5
	Phenetol	0,0940	—	6,0
	Terpentinöl	0,0945	—	5,5
Schwerspat	Nitrobenzol	0,1000	—	—
	Petroleum	0,1035	3,5	—
	Kampferöl	0,0995	—	0,5
	Phenetol	0,1000	—	—
	Terpentinöl	0,1032	3,2	—

Füllmittel	Lösungsmittel	Wägeverlust g	Differenz +%	Differenz −%
Amerikanisches Zinkweiß	Nitrobenzol	0,0995	—	0,5
	Petroleum	0,0995	—	0,5
	„ (230—250°)	0,1000	—	—
	Phenetol	0,1010	1,0	—
	Benzol	0,0990	—	1,0
	Xylol	0,0995	—	0,5
	Kumol	0,0990	—	0,5
	Toluol	0,0990	—	0,5
	Terpentinöl	0,0995	—	0,5
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0990	—	1,0
	Paraffinöl	0,1000	—	—
Deutsches Zinkweiß	Nitrobenzol	0,0985	—	1,5
	Petroleum	0,0990		1,0
	„ (230—250°)	0,1000	—	—
	Phenetol	0,1000	—	—
	Benzol	0,0990	—	0,0
	Xylol	0,1000	—	—
	Kumol	0,0990	—	0,2
	Toluol	0,0992	—	0,8
	Terpentinöl	0,0970	—	2,0
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0999	—	0,1
	Paraffinöl	0,1002	0,2	—
Zinkoxyd Lithopone 30% für Gummi	Nitrobenzol	0,0990	—	1,0
	Nitrobenzol	0,0980	—	1,5
	Petroleum	0,1000	—	—
	„ (230—250°)	0,1040	4,0	—
	Phenetol	0,0980	—	1,0
	Benzol	0,1010	1,0	—
	Xylol	0,1000	—	—
	Kohlol	0,0990	—	0,0
	Toluol	0,1010	1,0	—
	Terpentinöl	0,1000	0,0	—
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0985	—	1,5
	Paraffinöl	0,1000	0,0	—
Atmide	Nitrobenzol	0,0985	—	0,0
	Petroleum	0,0940	—	6,0
	„ (230—250°)	0,1025	2,5	—
	Phenetol	0,0990	—	1,0
	Benzol	0,0910	—	9,0
	Xylol	0,0935	—	6,0
	Kumol	0,0930	—	7,0
	Toluol	0,0940	—	6,0
	Terpentinöl	0,0955	—	4,5
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0925	—	7,5
	Paraffinöl	0,0950	—	5,0
Tilite	Nitrobenzol	0,0982	—	1,8
	Petroleum	0,1010	1,0	—
	„ (230—250°)	0,0990	—	0,0
	Phenetol	0,0970	—	2,2
	Benzol	0,0990	—	1,0
	Xylol	0,0970	—	2,0
	Kumol	0,1010	1,0	—
	Toluol	0,1020	2,0	—
	Terpentinöl	0,0990	—	1,0
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0985	—	0,0
	Paraffinöl	0,0990	—	1,0
Aluminiumhydroxyd	Nitrobenzol	0,0985	—	1,0
Bauxyd		0,0985	—	0,0
Kieselsäurehydrat		0,0975	—	2,5
Magnesiumkarbonat	Kampferöl	0,0940	—	6,0
Zinnober	Nitrobenzol	0,0910	—	9,0
Mennige		0,0950	—	6,0
Mineral (Bleioxyd)		0,1020	2,0	—
Bleiweiß		0,0985	—	1,5
Bleiglätte		0,1010	1,0	—
Bleiweiß		0,1000	—	—
Lithopone Blank	Nitrobenzol	0,0990	—	1,0
	Petroleum	0,0988	—	1,2
	„ (230—250°)	0,1031	3,1	—
	Phenetol	0,0988	—	1,2
	Benzol	0,0965	—	3,5
	Xylol	0,0965	—	3,5
	Kumol	0,0975	—	2,5
	Toluol	0,0985	—	1,5
	Terpentinöl	0,1015	1,5	—
	Tetrachlorkohlenstoff	0,1000	—	—
	Paraffinöl	0,1001	0,1	—
Anus	in fast allen Lösungsmitteln vollständig löslich			
Kaolinlinoleum	Nitrobenzol	0,1000	—	—
	Petroleum	0,1000	—	—
	„ (230—250°)	0,1026	2,6	—
	Phenetol	0,0997	—	0,3
	Benzol	0,0972	—	2,8

Google

Fällmittel	Lösungsmittel	Wieder gelöste g	Differenz +%	Differenz −%
Kautschuklösungen	Xylol	0,0965	—	3,6
	Kumol	0,0990	—	1,0
	Toluol	0,0987	—	1,3
	Terpentinöl	0,0999	—	0,1
	Tetrachlorkohlenstoff	0,1000	—	—
	Paraffinöl	0,1012	1,2	—
Ultramarin	Nitrobenzol	0,1015	1,5	—
	Petroleum	0,0985	—	1,0
	Phenetol	0,1000	—	—
	Benzol	0,0997	—	0,3
	Kumol	0,0998	—	0,2
	Terpentinöl	0,0992	—	0,8
Vulkanisierte Lösungen	Nitrobenzol	0,1001	0,1	—
	Petroleum	0,1000	—	—
	Phenetol	0,0997	—	0,3
	Kumol	0,0995	—	0,5
	Terpentinöl	0,1022	2,2	—
Chromnydgrün	Nitrobenzol	0,0950	—	6,0
	Petroleum	0,0970	—	3,0
	Phenetol	0,0994	—	0,6
	Kumol	0,0950	—	6,0
	Terpentinöl	0,1060	6,0	—
Guanotin	Nitrobenzol	0,0972	—	2,8
	Petroleum (220—250°)	0,1010	1,0	—

(Schluß folgt.)

Die praktische Berechnung der Nitrierbäder.

Von L. Clément.[1])

Hinsichtlich ihrer chemischen Konstitution stellen die Nitrierungsprodukte der Zellulose keine Nitrokörper, sondern echte Ester der Salpetersäure dar. Der besten Beweis hierfür liefert ihre Verseifbarkeit durch Säuren und Basen resp. Wasserstoff und Hydroxylionen. Die Erkenntnis, daß es sich bei der Nitrierung der Zellulose um eine Esterbildung handelt, ist für die Bildungstheorie dieser Ester von großer Wichtigkeit, da sie die Ableitung physikalisch-chemischer Gesetze und Folgerungen gestattet. Die Nitrierung erscheint demnach als eine durch gewisse Faktoren begrenzte Gleichgewichtsreaktion.

Wird Zellulose in das Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure gebracht, so erfolgt unter Fixierung von NO_2-Gruppen unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, hierdurch sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, bis sie schließlich gleich Null wird. Damit ist der Gleichgewichtszustand erreicht und eine weitere Nitrierung findet nicht mehr statt. Dieser Gleichgewicht hängt von folgenden Faktoren ab:

1. Von der Menge der während der Reaktionsperiode gebildeten Wassermenge, das auf den entstandenen Ester eine verseifende Wirkung ausübt. Die Reaktion kommt dadurch zum Stillstand, bevor die Nitrierung beendet ist, die Wasserbildung begrenzt also den Gleichgewicht. M. Hoffmann erhielt bei der Nitrierung von Zellulose mit Salpetersäurehydrit Nitrozellulose mit einem Stickstoffgehalt von 13,9%, da maximal nitrierte Zellulose 14,14% Stickstoff enthält.

2. Von den Wasserstoffionen der vorhandenen Säuren, besonders denjenigen, die von der elektrolytischen Dissoziation der Schwefelsäure herrühren, da Schwefelsäure auf die Ester die Salpetersäure verdrängend wirkt. Eine praktische Verwendung dieser Tatsache stellt die Sechstelbestimmung mittels des Lungeschen Nitrometers dar.

Demnach hängt der Nitrierungsgrad der Zellulose von der im Bade vorhandenen Wassermenge und von einem Koeffizienten ab, der den Gehalt des Bades an verseifenden Wasserstoffionen ausdrücken würde.

Für den Vorgang der Esterbildung gilt eine folgende allgemeine Gleichung:

$$C_{OH} + C_{Wasser} = KC_{Ester} + C_{Alkohol}$$

in welcher C die Konzentrationen der Agentien bedeutet. Die Menge des gebildeten Esters ist also um so geringer, je größer die Menge des vorhandenen Wassers ist. Bei großem Wassergehalt würde die Esterbildung dennoch keine großen Fortschritte machen. Um zu zeigen, daß es sich bei der Nitrierung der Zellulose nur um Gleichgewichtszustände handelt, versuchten Berl und Kleye durch teilweise Denitrierung nitrierter Produkte in der Weise herbeizuführen, daß sie letztere in geeignete Bäder einteuchten. Tatsächlich ging die Nitrierung der Nitrozellulose soweit zurück, daß ihre Zusammensetzung derjenigen des angewendeten Bades entsprach.

Ein Nitrierbad enthält nun x% Schwefelsäure, y% Salpetersäure und z% Wasser. Durch die Nitrierung wird ihm Stickstoff entzogen, während sich sein Wassergehalt vergrößert. Die Zusammensetzung des Endsystems ist dann e% Schwefelsäure, y'% Salpetersäure und e'% Wasser neben Nitrozellulose von einem Stickstoffgehalt von n%. Wie in der Abhandlung „Thermochemische Studien über Nitrierbäder"[1]) gezeigt worden ist, ist es leicht, die Mengen des gebildeten Wassers und des entzogenen Stickstoffs zu berechnen. Es sei hier nur die Zustandsgleichung gegeben, die aus allen in dieser Veröffentlichung aufgestellten Gleichungen abgeleitet worden war.

Indem man

n = dem Nitrierungsgrade,

A = dem Gewicht der gebildeten Nitrozellulose,

B = „ „ des frischen Bades

(das Verhältnis $\frac{A}{B}$ wird Nitrationsmodul genannt)

$e = e' - e$ setzt, hat man

$$z = \frac{140\,e - 4{,}5\,\frac{An}{B} - 180\,\frac{An}{B}}{4{,}5\,\frac{An}{B}}$$

Der Nitrierungsgrad e ist demnach von der Konzentration des Wassers z im frischen Bade und von den Konzentrationen der Zellulose $\frac{A}{B}$ abhängig. Er erscheint ferner abhängig von der Konzentrationsänderung n des Wassers während der Nitrierung. Die Größe n wird Charakteristik genannt, sie charakterisiert das Bad, ist sein Index und ein Maß für das Endgleichgewicht. e ist außerdem noch e abhängig.

Das Gesagte gilt nur für eine Nitrierung bei der keine äußeren Störungen, wie Absorption von Wasser oder Verlust an nitroser Säure eintreten. Die theoretische Formel läßt sich z. B. für den im geschlossenen Gefäße vorhandenen Brei anwenden. Das vom Bade aus der Luft aufgenommene Wasser verringert den Stickstoffgehalt der Nitrozellulose, da dadurch die Gesamt-

[1]) La Caoutchouc et la Gutta-percha 6, S. 3268 und 3269.

[1]) L. Clément, Caoutchouc et Gutta-percha 6, Nr. 63.

menge des im Bade vorhandenen Wassers vergrößert wird. In gleicher Richtung wirkt die Verdünnung oder der Verlust an nitroser Säure. Diese Einflüsse können berechnet werden, wie es in der schon erwähnten Abhandlung „Theoretische Studie der Nitrierbäder" geschehen ist.

Es folgt nun die Berechnung von z. In der vorher angeführten Formel wird z, n und $\frac{A}{B}$ durch ihre Werte ersetzt und daraus dann e abgeleitet. In der letzten Reihe der folgenden Tabelle ist der Wert für e berechnet, der einem gewöhnlichen Werte von 0,010 für $\frac{A}{B}$ entspricht. Die Größe k ist gleich

$$\frac{e \times 0{,}010}{\frac{A}{B}} = \frac{z}{0{,}010} = k$$

Nr.	x	y	z	n	$\frac{A}{B}$	e	k	Bemerkungen
1	63,35	25,31	11,34	13,89	0,0181	0,117	0,230	Lunge
2	43,62	44,88	11,50	13,6	0,021	0,421	0,279	Berl und Klaye
3	41,03	44,65	11,52	12,78	0,0164	0,303	0,225	Lunge
4	40,16	43,25	14,61	12,31	0,0166	0,300	0,224	„
5	40,13	41,64	18,00	12,00	0,0193	0,356	0,225	Berl und Klaye
6	43,84	16,96	19,2	11,74	0,0221	0,407	0,225	Lunge
7	46,37	13,06	20,89	11,56	0,0268	0,158	0,226	„
8	48,95	42,15	18,9	11,58	0,0156	0,314	0,226	„
9	50,77	20,94	16,2	11,54	0,0274	0,507	0,221	„
10	62,52	16,46	21,02	11,25	0,0085	0,157	0,177	„
11	62,62	16,46	21,01	11,00	0,021	0,487	0,217	„
12	58,88	19,60	21,52	10,80	0,018	0,117	0,217	„
13	38,43	41,21	20,26	10,63	0,0153	0,326	0,213	„
14	35,0	40,64	16,85	10,7	0,016	0,393	0,237	Berl und Klaye
15	64,86	14,0	20,58	10,53	0,0281	0,190	0,206	Leo Vignon
16	58,65	42,15	16,0	10,31	0,041	1,238	0,203	Lunge
17	37,2	40,0	22,5	0,76	0,0146	0,286	0,96	„
18	33,72	38,76	23,6	0,31	0,0143	0,173	0,190	„

Der Wert für k vermindert sich also mit dem von n. Die Kurve der Veränderungen von k in Abhängigkeit von n verläuft, abgesehen von kleinen Unregelmäßigkeiten, die durch Versuchsfehler hervorgerufen sind, gleichmäßig. Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, daß diese Veränderungen von k nicht dieselben sind, wenn das Bad nur wenig Wasser enthält. Ein Bad von der Zusammensetzung x = 45,31, y = 49,07, z = 5,62, einem Nitrierungsgrad von 13,65, dem Verhältnis $\frac{A}{B}$ = 0,16 und h = 0,201 würde für k den Wert 0,230 zeigen, nachdem die vorerwähnten Veränderungen stattgefunden haben. Das Bad y = 23,05, y = 59,44, z = 6,88, n = 13,4, $\frac{A}{B}$ = 0,121 würde an Stelle von k = 0,225 den Wert k = 0,224 haben. Die Bedingungen für die versetzenden Wirkungen der Wasserstoffionen sind in den Bädern mit geringem Wassergehalt nicht dieselben. Der Index des Gleichgewichts ändert sich.

Der Einfluß des Koeffizienten $\frac{A}{B}$ ist aus der Tabelle zu ersehen. Die Bäder 8 und 16 haben zwar gleiche Zusammensetzung, der Wert für $\frac{A}{B}$ aber ist verschieden. Während das eine Bad den Nitrierungsgrad 11,59 besitzt, zeigt das andere den Wert 11,51. Das Gleiche gilt für Bad 10 und 11. — Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Wert für z eine Funktion von n ist. Ebenso ist k von n abhängig: k = f (n), also z = φ (n) und z = φ (n). Der Nitrierungsgrad hängt also allein vom Wassergehalt der Bäder ab.

Diese Feststellungen gestatten uns die Zusammensetzung eines Bades zu berechnen, das bis zu einem bestimmten Stickstoffgehalt der Nitrozellulose nitrieren soll. Die so berechnete Zusammensetzung würde bei Abwesenheit aller anderen störenden Einflüsse zum gewünschten Resultate führen. — Will man nun ein Nitrierbad einrichten, so weiß man, welche Menge Zellulose für jedes Kilo des Bades zulässig ist. Der Wert für $\frac{A}{B}$ ist also gegeben. Die Zellulosefabriken wenden im allgemeinen 1 Kilo Papier für 100—150 Kilo Säure an. Bei einem mittleren Stickstoffgehalt der Nitrozellulose von ca. 11% erkennt man leicht, daß das Verhältnis $\frac{A}{B}$ in Zellulosefabriken in der Gegend von 0,010 liegt. Der Wert für $\frac{A}{B}$ der Nitrozellulose der Kunstseiden ist im allgemeinen größer. Die Wirkung des Bades aber verläuft bei kleinem Modul $\frac{A}{B}$ regelmäßiger.

Dieser Modul wird solange angenommen, bis man weiß, wie man die gewünschte Nitrierung verwirklichen soll. Den Wert für h würde man auf der Kurve oder in der Tabelle durch Interpolation finden. Hiervon leitet man dann e = $\frac{k}{0{,}010}\left(\frac{A}{B}\right)$ ab, ersetzt in der Formel

$$z = \frac{140\ z - 4{,}5\ \frac{An}{B}\ z = 180\ \frac{An}{B}}{4{,}5\ \frac{An}{B}}$$

$\frac{A}{B}$, n und e durch ihre Werte und erhält so z. Das Verhältnis $\frac{x}{y}$ ist durch eine lange Fabrikpraxis gegeben. Lunge und Vieille zeigten, daß ein zu hohes Verhältnis für $\frac{x}{y}$ eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführt. $\frac{x}{y}$ hängt wesentlich vom Zustand des zu nitrierenden Materials ab. Für Papier liegt $\frac{x}{y}$ in der Nähe von 3. Wichtig ist vor allem der Wert für z, da er die einzige Veränderliche ist, von der die Nitrierung abhängt. Ist z gegeben, so beeinflußt man Aenderung des Verhältnisses $\frac{x}{y}$ den Stickstoffgehalt der Nitrozellulose nicht, sondern lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit des Nitrierungsvorganges. Hat man also z. B. $\frac{x}{y}$ = 3 ein für allemal angenommen, so kann man aus x + y + z = 100 z berechnen.

Beispiel: Es soll ein Stickstoffgehalt der Nitrozellulose von 11% erzielt werden. 1 Kilo Papier wird in 100 Kilo Säure eingelegt. A = 1,54 und $\frac{A}{B}$ = 0,0154. Der zu 11 gehörige Wert von k ist 0,217; davon läßt sich ableiten: z = $\frac{0{,}217}{0{,}010}$ × 0,0154 = 0,334 und

$$z = \frac{40{,}76 - 0{,}2546 - 30{,}49}{0{,}76} = 21{,}07$$

Nimmt man nun den Wert 3 für das Verhältnis Schwefelsäure zu Salpetersäure an, so würde sich eine Zusammensetzung des Bades von 59,9 Schwefelsäure (x), 19,74 Salpetersäure (y) und 21,07 Wasser (z) ergeben. Man sieht also, daß es möglich ist, die Zusammensetzung eines Bades unter der Annahme zu berechnen, daß keine störenden Einflüsse wirken.

Wenn man es mit einem Bade zu tun hat, so ist es hier, daß man nach Lunge das h Entsprechende suchen muß, ehe man mit Wasser herausgeht. Hinsichtlich der Nitrierung der Zellulose für Zelluloid oder Kunstseide liegen die Werte für den Wassergehalt der Bäder innerhalb der angegebenen Grenzen. Das so theoretisch berechnete Bad würde nun aber bei praktischer Anleitung nicht die vorausgeschätzten Resultate vollkommen liefern, da es in der Apparatur einmal mehr oder weniger verwässert, andererseits am Verlauf der Nitrierung Gegen eintreten kann. Beide Einflüsse wirken im gleichen Sinne. Sie vermindern den Stickstoffgehalt

Digitized by Google

der Nitrozellulose, und dauernde Aufnahme aus Wasser bringt die Reaktion schließlich zum Stillstand. Der Titer der Nitrozellulose ermäßigt sich bei Bädern, die der freien Luft ausgesetzt sind, deren Koeffizienten für Absorption und Verdampfung also relativ hoch sind, beträchtlich.

Nach allem diesem würden die Vorarbeiten für ein neues Nitrierverfahren folgende Gestalt haben: 1. Würde man die theoretische Zusammensetzung des Bades in der angegebenen Weise berechnen. 2. Würde man mit dem so berechneten Bade praktische kleine Versuche in Apparaten vornehmen, die unter den gleichen Bedingungen arbeiten müssen, wie sie beim Großbetrieb gegeben sind. Die Nitrozellulose wird dann gesammelt und im Nitrometer geprüft. Ihr Titer möge n_1 sein. Die Differenz von n und n_1 ($n - n_1 = b$) je der n_1 den Mittelwert mehrerer Versuche darstellt, würde dann ein Maß für die durch äußere Einflüsse hervorgerufenen Störungen ergeben. Um nun zu einer Nitrozellulose vom Titer $n_1 + b$ zu gelangen, muß das Bad nochmals berechnet werden. Indem man erhaltene Bad d a angegebenen Störungen erleidet, wird es Nitrozellulose vom Titer n liefern. Die an zweiter Stelle berechnete Zusammensetzung des Bades wäre dann diejenige, die man in der Praxis anzuwenden hat.

Die Differenz b ist offensichtlich eine Funktion des Korrektionskoeffizienten φ, dessen Berechnung in der schon mehrfach erwähnten Abhandlung „Theoretische Studie der Nitrierbäder" erläutert worden ist. Die Analyse des gebrauchten Bades würde ebenfalls die Berechnung dieses Korrektionsfaktors gestatten. Man brauchte dann nur den durch die Analyse erhaltenen Wert für φ mit dem theoretischen zu vergleichen. Ebenso könnte man ein Bad im Nitrierapparate während einer Zeit stehen lassen, die derjenigen des Nitrierungsprozesses gleichkommt und könnte auf diese Weise die Vermehrung des Wassergehaltes ermitteln.

Tabellarische Uebersicht über die aus der Patentliteratur bekannten Verfahren und Vorrichtungen zum Vulkanisieren des Kautschuks, der Guttapercha oder dgl.

Zusammengestellt von Dr. Oskar Knorr, Berlin (Schluß)

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Pat.-N.		
6580/1905	Podgatz, J. M.	Tragbarer Vulkanisator für Kautschukschlauchreifen
13319/1906	Dana, T.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen
14139/1906	Byrne, J.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen.
24346/1905 Franz. Pat. Nr. 3188/6	Trent, H. H.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen
Brit. Pat. Nr. 26017/1905	New Britain Rubber Works and Berger, J.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen.
26899/1905	Salvanal, P.	Vulkanisierapparat für zahnärztliche Zwecke oder andere Kautschukkörper mit Regulierapparat für die Heizung
7045/1906	Walsh, W. H. und Frost & Co., H.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen
7366/1906 Amerik. Pat. Nr. 823321	Walsh, W. H. und Frost & Co., H.	Tragbarer, elektrisch geheizter Kautschukschlauchreifenvulkanisator
Brit. Pat. Nr. 7940/1906	Miller, T.	Form- und Vulkanisierapparat für Kautschukgegenstände
9817/1906	Fountain, H. E.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen.
19820/1906	Arciana, W. B.	Vulkanisierapparat mit unten angeordnetem, konischen Hitzeerzeuger
11611/1906	Gattermann, G. P.	Vulkanisator für verschiedene Kautschukgegenstände.
13403/1906 Franz. Pat. Nr. 367611	Hopkinson, Z. und Midgley	Vulkanisierapparat mit direkter Dampfeinführung zu dem Gut
Brit. Pat. Nr. 16614/1906	Clark, M. C.	Form- und Vulkanisierapparat für verschiedene Kautschukgegenstände
15499/1906	Rieck, L. und Fennelx Electric Heating Co.	Elektrisch beheizter Vulkanisierapparat.
18272/1906	Williams, T.	Vulkanisierapparat für zahnärztliche Zwecke
21417/1906 Amerik. Pat. Nr. 846272	Sealer, C. A.	Vulkanisierapparat für Kautschukschlauchreifen
Brit. Pat. Nr. 23109/1906	Ormandy, W. R. und Frost & Co., H.	Vulkanisierapparat für Kautschukschlauchreifen.
24103/1906	Frost, W. und Frost & Co., H.	Tragbarer Vulkanisierapparat

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Französische Pat.-N.		
295302/1906 Franz. Pat. Nr. 372024	Hartfield, F. H. und Johnson, G. W.	Vulkanisierapparat.
Brit. Pat. Nr. 26158/1901	Frost, W. u. Frost & Co., H.	Tragbarer Vulkanisierapparat.
27516/1906	Cobb, H. Z.	Flache Tellerformen zum Vulkanisieren biegbarer langer Kautschukartikel.
29136/1906	Midgley, T.	Vulkanisierapparat in dem Druck während der Vulkanisation angeglüht werden kann.
29684/1906	Slater, B. A. u. Rensford, O.	Deckel für mit Dampf zu vulkanisierende Automatik
3251/1907	Frost, W. und Frost & Co., H.	Vulkanisierform für Kautschukschlauchreifen.
6480/1907	Alexander, A. E.	Vulkanisierform für Gummischuh.
7160/1907	Mason, J. W. V.	Schuhvulkanisierapparat.
11900/1907	Aurelius, E.	Tragbarer Vulkanisierapparat für Kautschukschlauchreifen.
12071/1907	Carnell, F. J. und Union Rubber and Chemical Co.	Elektrisch beheizter Kautschukvulkanisator
16325/1907 Franz. Pat. Nr. 368293 amerik. Pat. Nr. 908215 u. 908416 D. R. P. Nr. 202592	Drummer, J. R.	Vulkanisator für lange Kautschukgegenstände unter Druckeinwirkung auf das Gut
Brit. Pat. Nr. 16872/1907 R. R.-Pat. Nr. 187621	Mason, J. W. V.	Vulkanisator für Schuhe mit ausdehnbarem Formkern im Hohlraum.
Brit. Pat. Nr. 19023/1907	Mason, J. W. V.	Vulkanisator für Schuhe mit ausdehnbarem Formkern im Hohlraum.
19997/1907	Hay, J. Cowper H. R. und Lindsay, W. H.	Elektrisch geheizter Vulkanisator
20695/1907	Dienst, F. Curunik, E. u. Fuegenzi Marbury Co.	Tragbarer Vulkanisator für Kautschukschlauchreifen

Digitized by Google

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat.-Nr		
21337/1907	Walsh, W. H. und Faust & Co., H.	Vulkanisierapparat mit elektrischer Heizung durch in Wasser oder dergl. eingetauchte Widerstände
23489/1907	Faust, W. u. Frost & Co., H.	Vulkanisierapparat für die gleichzeitige Vulkanisation mehrerer Kautschukschläuche
24836/1907	County Chemical Co. und Hill, W.	Vulkanisierapparat für die gleichzeitige Vulkanisation mehrerer Kautschukschläuche
26837/1907	Gutmann, W. D.	Vulkanisierapparat für sehr lange Kautschukstreifen u. dgl.
2346/1908	Mallry, F.	Vulkanisator, bei dem mit Gas und Wasserdampf Hitze erzeugt wird.
2381/1908	Faust, W. u. Krurrh Co., H.	Elektrisch beheizter Vulkanisator
3112/1908	Gunn, T.	Vulkanisator für Kautschukplatten
3290/1908	Walsh, W. H. und Frost & Co., H.	Elektrisch beheizter Vulkanisator
3346/1908	La Nérière, G. de	Vulkanisierapparat mit hohlen beheizbaren Tischen, Formen u. dgl.
Franz. Pat. Nr 379311		
Brit. Pat. Nr		
6519/1908	"	Vulkanisierapparat mit hohlen beheizbaren Tischen, Formen u. dgl.
6337/1908	Davis, D.	Formen zum Vulkanisieren.
6463/1908	Fuhrmann, C. T.	Regulervorrichtung für Vulkanisierapparate.
11199/1908	Wallwork, R. und C. H.	Vulkanisierapparat für Kautschukschlauchreifen
11931/1908	Vaus, J. M.	Vulkanisierapparat für zahnärztliche Zwecke
14121/1908	Hay, J. Cowpen, H. B. und Lindsay, W. H.	Elektrisch beheizter tragbarer Vulkanisator.
14556/1908	Allmann, S. und Lraves, G. W. T.	Elektrisch beheizter Vulkanisator
16619/1908	Baulinger, J.	Tragbarer Dampf-Vulkanisator
18538 und 18891/1908	Dunny, W. u. Grimmer	Vulkanisierform
18763/1908	Bleirbrit, S. D.	Vulkanisierapparat für Pneumatiks
22597/1908	Satellitir, B.	Vulkanisiervorrichtung für zahnärztliche Zwecke.
26660/1908	Bannhat, M.	Vulkanisierapparat mit Regulervorrichtung für die Arbeitszeit.
27582/1908	Walsh, W. H. und Frost & Co., H.	Vulkanisiergefäße, in denen unter Druck mittels Dampf sterilisiert wird.
Amerik. Patent-Nr		
518026	Perlth, M.	Vulkanisierapparat mit einer Tafel zur Aufnahme der Kautschukformen.
538472	Cargrain, E. H.	Druckvulkanisator für kleine Gegenstände
641661	Blue, W. B. u. Ward, F. H.	Vulkanisator mit automatischem Verschluß für die Formen.
645116	Young, E. W.	Vulkanisierapparat für die Luftschläuche von Pneumatiks
647155	Banerofl, J. E. und Betts, A. U.	Vulkanisier- und Repariervorrichtungen für Pneumatiks.
568129	Davis, E. J.	Vulkanisierartikel
577309	Morgan, F. W., Clark, F. L. u. Barker, J. E.	Vulkanisiervorrichtung
600067	Geiger, A.	Leicht zu öffnender Vulkanisierartikel
604766	Bain, D.	Vulkanisier- und Reparaturvorrichtung für Pneumatiks.
606364	Slater, W. G.	Tragbarer Vulkanisierapparat für Pneumatiks
620594	Chamberlain, F. B.	Vulkanisier- und Reparaturvorrichtung mit geteilter u. T. beweglicher Form für die Reifen
622175, 636998 und 636237	Banerofl, J. E.	Einfache, tragbare Vulkanisiervorrichtungen für Pneumatiks.
636739	Allmann, Ch. L.	Einfacher tragbarer Vulkanisator für Pneumatiks.
622828	Shallard, L. K.	Vulkanisierpresse
662613 und 656471	Salberling, E. A.	"

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Amerik. Patent-Nr		
658172	Salberling, E. A.	Vulkanisierapparat für Radreifen
661177 und 661178	Hill, W. C.	Beim Vulkanisieren werden die Kautschukartikel mit einem kühlen Gas unter Druck erhitzt.
663309	Tullis, G. H.	Kautschuk wird weich gemacht und in ein Bad von Quecksilber 40 Minuten lang bei 320° F. eingetaucht.
665576	Mungers, J.	Tragbarer Vulkanisator für Pneumatiks.
676350	Baum, A. G.	Die zu vulkanisierenden Gegenstände werden zuerst bei niedrigen Temperatur unter Druck mit einem inerten Gas behandelt und dann durch ein Gas höher erhitzt.
677399	Coulis, A. J.	Elektrisch beheizter Vulkanisator
694087	Bowen, D. R. u. Erlanson, Ch. T.	Hydraulische Vulkanisierpresse
687792	Baum, A. B.	Die zu vulkanisierenden Gegenstände werden in einer Gasatmosphäre die Affinität zum Schwefel hat unter Druck erhitzt.
703346	Hyde, T. H.	Tür verschluß für Vulkanisierkessel.
717980	White, A. J.	Leicht zu montierender Vulkanisator für lange Körper
725485	Salberling, E. A.	Vulkanisationsapparat, Pneumatiks, bestehend aus einer drehbaren Trommel
727998	Smith, W. R.	Halter für lange Gegenstände im Vulkanisierapparat.
735089	Baum, A. G.	Die zu vulkanisierenden Artikel werden in einem Strom eines vulkanisierenden Gases erhitzt.
736330	Schaats, W. H.	Der zu vulkanisierende Kautschuk wird in einem geschlossenen Behälter erhitzt und mit einem elektrischen Strom behandelt.
751078	Ludington, E. A.	Stückweiser Vulkanisieren von Kautschukschläuchen und Zusammenfügen der vulkanisierten Stücke mit ihren nicht vulkanisierten Enden und endlich Vulkanisieren der Verbindungsstellen
758362	Shaw, E. C.	Türverschluß für Vulkanisierkessel
758363	"	Hydraulische Vulkanisierpresse.
758661	"	Vulkanisierapparat für lange Kautschukkörper
758865	"	Apparat zur Bereitung, Behandlung und Vulkanisierung von Radreifen u. dgl.
759196	"	Vertikale Vulkanisierpresse.
759198	"	Horizontale Vulkanisierpresse.
776979	Williams, J. K.	Vulkanisierapparat für lange Kautschukkörper
792190	Cobb, H. Z.	Vulkanisierform.
900182	Stadelman, G. M.	Stückweises Vulkanisieren von Radreifen.
824908	Dunbar, W.	Vulkanisierform für Kautschukreifen
876431	Baum, A. O.	Man erhitzt die Kautschukgegenstände mit erhitzter Luft unter steigendem Druck
892209	Brunrad, W. H.	Vulkanisiertrommel mit Kanal auf der Oberfläche, der mit einem überstülpbaren Behälter eine Schlauchform darstellt
896986	Hardy, J. S.	Vulkanisierautoklav
897304	Ellis, S. J.	Vulkanisierform.
908181 und 91[illegible]861	Williams, J. K.	Vulkanisierform für Kautschukreifen.
913057	Seabell, J. L.	Vulkanisierform.
913720 und 1004565	Gaermaier	Auf den zu vulkanisierenden Artikel wird ein Band spiralförmig aufgewickelt und dann das Gut durch den Vulkanisator geführt. Apparat
926637	Bankmann, Ch. B.	Fahrbares Gestell für das zu vulkanisierende Gut in Vulkanisierkesseln.
933868	Williams, J. K.	Vulkanisierpresse
939342	Smith, D. F.	Vulkanisiervorrichtung mit Heiz- und Preßeinrichtung
948428	Harris, A. H.	Vulkanisierpresse.
981861	Frost, W.	Ringförmige Form für zu vulkanisierende Rohre
992984	Duncan, W. W. und Nelson, E. Tourtey	Der Kautschuk wird in geeigneter Form gebracht und dann der Einwirkung einer heißen Flüssigkeit unter Druck behandelt.

Digitized by Google

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Franz. Patente		
414474	Sauter C. A.	Elektrisch beheizte Vulkanisiervorrichtung mit elektrischem Thermoregulator
955739 und 1013714	Adamson, A.	Entfernbare Tür für Vulkanisatoren.
466404	Pandiaton, H. F.	Vulkanisieren durch Hitze und mittels Druck und Anwendung eines flüssigen Kerns.
965721 und 414192	Pinkum, Ch. F.	Türverschluß für Vulkanisatoren.
474309	Wann & Comm	Vulkanisiervorrichtung für Gummischuhe.
476969	Williams, J. K.	Leicht zu öffnende Tür für Vulkanisatoren.
488295	Adamson, A.	Vulkanisierpressen
1004520	Bamy, B. P. und F. J.	Vulkanisiervorrichtung mit mehreren Formen aus denen Kautschuk während der Vulkanisation nicht ausfließen kann
1004564	Pillingham, M. P.	Vulkanisierpresse.
1014778, Brit. Pat. Nr 16483/1911	Rose, G.	Mit mehreren Lampen ausgestattete Vulkanisiertrommel
Amerik. Pat. Nr 1017284	Dairiak, H. M.	Trockenerhitzer (Vulkanisator).
Engl. Patente		
314670	Fanen Gummi Rhalatuchd Dampf warenfabrik	Vulkanisations-Druckgefäß.
373059	Dunnavillin, E.	Sich drehender Druckvulkanisator.
377892	Cudey, A. L.	Jeder Kautschukgegenstand wird in besonderer Form vulkanisiert.
385777	Dunnavillin, E.	Druckvulkanisierapparat für Pneumatiks
431236	A. Ollandt & Co.	Vulkanisierpresse.
D. R.-Patente		
39 und 1117	Blanckn, J.	Mit überhitztem Dampf arbeitender Vulkanisator für medizinische Zwecke.
13311	Tulcedow R.	Gasregulator für Vulkanisierapparate.
17445	Puppendunn, C.	Gegenstände aus Gummistoff mit geschlossenen Hohlräumen werden nach ihrer Herstellung unter gleichzeitigem Erwärmen und Tuderen Druck vulkanisiert.
32166	Schilling, E.	Kautschukdruckplatten werden zwischen Metallplatten eingeklemmt im Sandbade erhitzt.
44064	Bandorf P. W.	Vulkanisierapparat, bestehend aus einem doppelwandigen Zylinder und einer Feuerung deren Verbrennungsprodukte zwischen den beiden Zylinderwandungen hindurchstreichen, und einem am Boden entlang geführten perforierten Dampfrohr
85842	Wand, J.	Vulkanisierpresse die mit Dampf beheizt wird und deren obere Preßplatte nach den beiden Seiten Gleiten und an den Längsseiten Sammelkanäle für das Kondenswasser hat.
97757	Bannanner, G. J.	Hohle Gummiwaren werden während der Vulkanisierung mit Hilfe des Vakuums geformt.

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
D. R.-Patente		
141803 159484 Franz. Pat. Nr 32 419, Zus. Pat. Nr 2126	Pannkundung, E.	Schutzgehäuse für Kaltvulkanisiermaschinen.
D. R.-Pat. Nr. 167721	Aubgut- und Gummiwaren Allnad Cutonn A.-G.	Wickelband zum Einwickeln auf Trommeln zu vulkanisierender Kautschukdecken.
173082	Hamland F.	Vulkanisiervorrichtung mit Hebevorrichtung zum Hindurchführen des Gutes (Kautschukschlauch).
177179, zus. Pat. Nr. 408474 brit. Pat. Nr 13969/904, franz. Pat. Nr. 315185, Zus. P. Nr 24031	Einmals Moulding and Heating Comp.	Elektrisch betriebene Einrichtung zum Beheizen und Zusammenpressen mehrteiliger Vulkanisier-Formen u. Pressen.
D. R. Pat. Nr 179767	Gadmann Fr.	Doppelwandiger Vulkanisierkessel mit im Vulkanisierraum angeordneten, aus nahtlosen durchgehenden Rohlkörpern für das Gut.
404027 zus. Pat. Nr 360714 franz. Pat. Nr. 412041	Bavaria Rubber Comp.	Form zum Vulkanisieren langer Kautschukgegenstände
D. R. Pat. Nr. 404481, 461 P. Nr 35419 schweiz. Pat. Nr 41633 französ. Pat. Nr 381532, brit. Pat. Nr 26027/1907 amer. Pat. Nr. 891687	A.-G. Nederlandsche Gutta-Fabriek Maatschappij	Vorrichtung zum Vulkanisieren hindurchgezogener Gegenstände mit Flüssigkeitsverschluß an beiden Seiten.
D. R.-Patent Nr 199008, brit. Pat. Nr 6463/908	Fadmann & Co.	Vorrichtung zum Stillsetzen und Auslassen der Uhrwerke bei Vulkanisierapparaten.
D. R.-Patent Nr 365362, brit. Pat. Nr 29126/1906, franz. Pat. Nr 373054, amerik. Pat Nr 858404	Midgley Th.	Vorrichtung zum Vulkanisieren von Kautschukreifen mit aus einem aus Drahtspiralen und Drähten oder Seilen zur Verbindung der Spiralen bestehenden Mantel dem dem Teil der Reifenhöhlung die auf dem Felgenmantel unmittelbar aufliegt.
D. R. Patent Nr 217599, amerik. Pat. Nr 864570, franz. Pat. Nr. 386900 und 404721, dazu P. Nr 11484	Gimmann F. J.	Der Formdorn der in hohlen Kautschukgegenstände angeordnet wird wird während der Vulkanisation zum Schmelzen gebracht
D. R.-Pat. Nr 217698, amerik. Pat. Nr 865414	Bruchan M.	Tragbare Vulkanisiervorrichtung mit automatisch regulierter Heiz- und Vulkanisierdauer.
D. R.-Patent Nr. 225414	Grätz B.	Preßplatte mit Kanälen für Heiz- oder Kühlmittel bei Vulkanisiervorrichtungen.
242846	Clark, M. C.	Vulkanisierpresse.

Ueber die Veredlung der Textilstoffe.

Von Prof. Max Bottler Würzburg.

(Fortsetzung.)

Ein neues, zu Appreturzwecken dienendes und gesetzlich geschütztes Produkt der Firma Stockhausen & Traiser Krefeld ist Glykom. Es stellt ein durch schäumendes, weißliches zähflüssiges Präparat dar welches Klebefähigkeit besitzt, sich mit Wasser in allen Verhältnissen verdünnen läßt und alkalisch reagiert. Man erhält beim Verdünnen mit Wasser (kalt oder warm) stets klare schleimige Lösungen. Glykom (A I) riecht schwach und eigenartig aber durchaus nicht unangenehm. Wegen der besseren Haltbarkeit wird Glykom alkalisch geliefert. Soll Glykom wegen Empfindlichkeit der Farben der zu appretierenden Waren neutral ver

wendet werden, so kann man es leicht, nachdem die gewünschte Konsistenz durch Verdünnen mit Wasser erreicht ist, durch Zugabe von etwas Essigsäure neutralisieren. Es tritt nach der Neutralisation intensiv Lackmuspapier leicht mehr blau und bleibt nicht mehr rot gefärbt wurden. Wenn sich infolge der Essigsäure-zusatzes blaues Lakmuspapier rot färbt, so setzt man es etwas Glykom zu, um wieder neutrale Reaktion herbeizuführen. Bei der Appretierung wird Glykom am besten mit warmem Wasser verdünnt. Man kann das Glykom neben Stärke, Dextrin, Leim und anderen Klebemittel, Glycose, Oel, Fett, Glyzerin, ferner Pflanzenschleim, Ton, Bitter, Gleitmittel und Kochsalz usw. zur Anfertigung von Appretiermittel benützen. Auf der Ware getrocknet, ist Glykom schwer löslich, es läßt sich aus diesem Grunde schwerer wie andere Mittel von den Stoffen herauswaschen. Infolgedessen bleiben die Waren nach dem Waschen griffiger, als wenn sie mit Stärke, Dextrin und ähnlichen zu Appretierzwecken dienenden Mitteln appretiert wurden. Glykom kann zum Schlichten von Baumwollgarn, zur kneifigen Appretur von Leinenwaren, baumwollenen und halbwollenen Geweben, sowie auch zur linksseitigen Appretur halb- und ganzseidener Stoffe in besonderem Falle statt Tragant bezw. Tragantschleim verwendet werden, auch zum Appretieren von Baumwoll- und Seidenkommt. Plüsch und dergl. läßt sich das Präparat an Stelle von Tragant und gemischt mit Tragant sowie auch neben Leim und Öl gebrauchen. Es wird bei letzteren Waren ein angenehmer Griff erzielt. Mit besonderem Vorteil kann man Glykom für Waren benutzen, welche nach dem Webe nicht gebleicht bzw. nicht gefärbt werden. Da sich — wie schon oben erwähnt wurde — das Präparat recht schwer auswaschen läßt, so bleiben die Gewebe auch nach der Hauptwäsche recht griffig. Für wollene Waren läßt sich Glykom in entsprechender Verdünnung statt Leim und dergl. verwenden. Schließlich dürfte noch zu bemerken sein, daß die mittels Glykom erzielte kräftige Appretur nicht so stark ausfliegt wie Stärke, es werden deshalb auch die Färbungen nicht so sehr beeinflußt.

Ein weiteres neues Produkt von Stockhausen & Traun (Krefeld) kommt unter dem Namen „Mollosan" in den Handel. Es kann nicht nur als Ersatz für Glyzerin, sondern auch für Glycerin und Glykose, die bekanntlich nicht selten zusammen Verwendung finden, zu Appreturzwecken dienen. Die unter Benützung von Mollosan appretierten Waren werden auch bei längerem Lagern in feuchten Räumen im Griff nicht verändert und ziehen keine Feuchtigkeit an. In letzterer Beziehung ist es dem Glyzerin überlegen. Auch bilden sich bei Verwendung von Mollosan auf den Stoffen keine Schimmelpilze. Das Präparat „Mollosan" ist frei von anorganischen Salzen, es unterscheidet sich in dieser Hinsicht vorteilhaft von den im Handel befindlichen Ersatzprodukten für Glyzerin, welche in vielen Fällen nur eine Lösungen von Chlormagnesium, Chlorcalcium oder Chlorkalium bestehen. Die mittels letzteren Mittel hervorgebrachten Effekt kann man in keiner Weise mit der günstigen Wirkung vergleichen, welche durch Anwendung von Mollosan erreicht wird.

Die im Handel unter der Bezeichnung „Softening (Fettgemisch, Bonnum), Crown Softening, Natron-Softening und Kali-Softening" vorkommenden Produkte sind meist seifenartiger Natur, sie bilden entweder feste (stelle) oder weiche, wachsähnliche sich fettig anfühlende Massen, die mit Wasser geschüttelt stark schäumen. Beim Aufkochen im Wasser emulgieren meist trübe, weißliche Lösungen. Die Softenings besitzen eine verschiedene Zusammensetzung. Sie werden z. B. dargestellt, indem man eine warme Alkalilösung in einem Überschuß von Oel gibt, so daß nach einer gewissen Zeit Seife neben überschüssigem Oel bildet. Das Gemenge muß hierauf unter beständigem Rühren gekocht werden. Man kann aber bei der Herstellung auch eine Seifenlösung (z. B. mittels Petroleum bereitet) unter Erwärmen Oel (Olineol) zusetzen und dann zum Kochen treiben. Am besten eignet sich für Natron-Softener Olivenöl, für Kali-Softener Talg als freies Fett. Auf 3 Teile trockene Seife gibt man 1 Teil Oel und 7 Teile Wasser. Behufs Bereitung von Softener wird aber auch japanischer Wachs (ein Fett) mit Soda verseift.[1]) Die Natron-Softenings sind weniger wirksam wie die Kali-Softenings. Die Natron-Softenings haben aber den Vorteil, den beigemengten Oel vor dem Ranzigwerden zu schützen. Crown-Softening wird nicht selten als Ersatzmittel für Fett, Öl, Glyzerin usw. verwendet. Softenings dienen im allgemeinen zum Waschen und Gerbhandlungen von Schlichten und Appreten (aus Kartoffelmehl, Stärke, Dextrin, Leim usw.), welche man für wollene, halbwollene, baumwollene, leinene und seidene Gewebe und Garne benützt, wobei es die Farben nicht schädigt. Pilz- und Schimmelbildung findet bei Benützung von Softening nicht statt.

Universal-Glycerinwachs[2]) stellt eine weiche, weiße Masse dar, die einen eigenartigen, aber angenehmen Geruch besitzt. Im Handel kommt das Produkt als „Universal-Glyzerinwachs N" besonders geeignet für Baumwollene Waren und als „Universal Glyzerinwachs W" besonders dienlich für wollene und halbwollene Waren vor. Beim Anwenden als Appretermittel allein wird 1 Teil des Präparates je nach Bedarf mit 2—4 Teilen heißen Wassers so lange zusammengerührt, bis eine Lösung entsteht, die man durch ein feines Sieb seiht. Soll das Glyzerinwachs als Schlichtmittel dienen, so werden die fertig gekochten Schlichtmasse 2—7% von dem vorher mittels heißen Wassers für sich gelösten Präparat unter Umrühren zugesetzt. Bei sachgemäßer Appretur kann man den oben erwähnten Waren einen weichen, vollen Griff und dauernden Glanz verleihen, auch guten Schluß des Gewebes wird bewirkt. Universal-Glyzerinwachs eignet sich gut als Zusatz zu jedweder Stärke-, Leim-, Edelmehl- usw. Flotte, es verbindet sich leicht mit anderen Appretermitteln. Wenn das Präparat als Zusatz verwendet werden soll, so löst man es erst mit einem gleichen Anteile heißen Wassers für sich auf und fügt es dann der lauwarmen Appretur- oder Schlicht-Flotte bei. Damit letztere alkalisch oder wenigstens neutral reagiert, wird derselben Borax (auf 1 hl Flotte 1 kg) zugesetzt. Den Borax kocht man mit dem zu verwendenden Salz (Butter-, Glycerolz, Chlormagnesium usw.) einfach zusammen auf und dann wird diese Lösung unter Rühren der Flotte beigefügt. Als besondere Vorteilhaft ist hervorzuheben, daß Universalglyzerinwachs mit jeder Flotte, selbst wenn dieselbe noch so viele Salze enthält oder auch nur von Salzen besteht, in Verbindung eingeht und nicht beim Erkalten nicht wieder ausscheidet.

[1]) Beilitz: Appretur- und Imprägnierungsmittel p. 186, Berlin, Berg und Schoch.

[2]) Louis Blumer, Fabrik von Chemikalien, Zwickau i/Sa.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

Referate.

P. Bedia und H. Stavenhagen: Der sogenannte „unlösliche" Bestandteil des Kautschuks und sein Einfluß auf die Qualität desselben. (Zeitschr. f. Chem. und Ind. der Kolloide 11, S. 41 bis 45 [1912].)

Der sogenannte „unlösliche" Anteil des Kautschuks wurde von Gladstone und Hibbert (Journ. of Chem. Soc. 1888, S. 679) für eine unlösliche Modifikation gehalten. 1900 machte dagegen C. O. Weber (Journ. of Soc. Chem. Ind. 1900, S. 640) auf Grund von Analysen darauf aufmerksam, daß er sich durch seine amorphe Zusammensetzung deutlich vom Kautschuk unterscheidet. Er betrachtete ihn als Oxydationsprodukt des Kautschuks, überzog aber scheinbar völlig den Sachverhalt dieselben auf dem letzteren Tatsache, also mit D. Spence hin. Von Weber und anderen war behauptet worden, daß sich die Bearbeitung der Kautschuke den Gehalt an unlöslichen Anteilen herabsetzt, während Spence (Journ. of Liverp. Univ. Nr. 13, S. 7 1907) feststellte, daß er zwar stark verringert, aber nie völlig zum Verschwinden gebracht wird. Auch beobachtete er, daß gewaltiger Lösungsmittel praktisch vollständig löslich ist, da das in ihm Netzwerk des Proteins durch die mechanische Behandlung zerstört wird. Beim nicht mechanisch beanspruchten Paraguaykautschuk dagegen bildet der unlösliche Stoff semipermeable Membranen, die zwar das Lösungsmittel nicht aber den Kautschuk durchlassen. Infolgedessen quillt er, die Proteinmembranen werden gesprengt und es entsteht eine gelatinöse Masse. In der vorliegenden Arbeit ist nun die unlöslichen Anteile einer Plantagenparakautschuks untersucht, die Resultate mit denen von Weber, Spence und anderen verglichen worden und schließlich sollte festgestellt werden, welchen Einfluß der unlösliche Anteil auf die physikalischen Eigenschaften des roher und vulkanisierten Kautschuks ausübt. Plantagen-Crepe des aus frischem Koagulum durch Waschen auf Walzen und mehrfacher Umdrehungszahl erhalten worden war, daß sich in Benzin leicht zu einer scheinbar klaren Lösung, dieselbe setzte aber nach mehrwöchentlichen Stehenlassen einen reichlichen Niederschlag und unter gleichzeitiger deutlicher Viskositätsverringerung der Lösung. Die Bildung des Niederschlages war nach und 1 Monaten beendet und dann war der Viskositätsgrad der Lösung nach noch und drei Jahren konstant. Der Niederschlag war zwar stickstoffhaltig, enthält aber aus einer kleinen Anteil des Gesamtstickstoffgehaltes, während das größere Teil in der Lösung verbleibt. Kautschuk, der nicht gekrapt worden war, sondern nur durch mehrmaliges Behandeln mit gleich kühl laufenden Walzen gequetscht worden war, hatte sich viel langsamer in Benzin. Der Plantagenkautschuk quoll und bildete dann eine voluminöse Masse, bei der Kautschuk-Gelatine, die angeblich zurückbleibt. Sein Verhalten glich vollständig dem von ungewaschenen unbearbeiteten besten Paragummi. Die Menge der als unlösliches Körper zurückbleibenden Proteine ist bei unbearbeitetem Kautschuk viel größer als bei gekrepptem. Die Untersuchung des unlöslichen Stoffes ergab, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen dem aus Pilpara und Plantagenparakautschuk gewonnenen Unlöslichen in Zusammensetzung und den Stickstoffgehalten besteht. Durch Quellen in Benzin, Trennung der Lösung von den ungelösten Anteilen und darauffolgendes Abtunken des Quellungsmittels erhielten die Verfasser fast stickstofffreien Kautschuk, den sie in vulkanisiertem Zustande auf seine Eigenschaften hin untersuchten und die Ergebnisse mit denen vergleichen, die in gleicher Weise mit ursprünglichem, nicht mit Benzin behandeltem Kautschuk erhalten wurden. Es zeigte sich, daß die Benzinbehandlung auf den Kautschuk einen sehr geringen Einfluß gehabt hatte. Hier stehe im Widerspruch mit den allgemeinen Ansichten der Praktiker, und ist sich eben vielleicht daraus, daß beim Quellungsvorgang die Flüssigkeit mit dem Kautschuk nicht wie in der Praxis innig durchgearbeitet wurde, sondern ruhig stehen blieb. Auffallend ist das Ergebnis der Bestimmung des gebundenen Schwefels. Die ursprüngliche eine proteinhaltige Kautschukprobe enthielt wesentlich mehr gebundenen Schwefel als die mit Benzin behandelte praktisch proteinfreie Probe. Genau schließen die Verfasser daß das Protein eine ähnliche Rolle als Schwefelüberträger spielt wie Bleiglätte oder Antimonpentasulfid. Die unlöslichen, stickstoffhaltigen Konstituenten sind auch für die Qualität des Kautschuks von Wichtigkeit. Die Ueberlegenheit gerauchterten Kautschuks läßt sich vielleicht so erklären, daß durch das Rauchen eine Härtung der unlöslichen Anteile hervorgerufen wird. Einflüsse, die eine ähnliche Wirkung hervorbringen, erhöhen eine Verbesserung der Qualität des Kautschuks hervor.

R. Dittmar: Paraflecken. Eine kolloidchemische Erscheinung. (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 11, S. 34—37 [1912].)

An der Oberfläche oder an Durchschnitten von Vulkanisaten, die nur aus Paragummi bestehen, beobachtet man merkwürdige Flecke, die in der Industrie „Paraflecken" genannt werden. Kürzlich hat von F. Adam (Chem. Zeitg. 36, S. 665—666 [1912]), die Ansicht geäußert, daß diese Flecken aus zusammengeballten Fragmenten von zerstörten Schutzhüllen bestehen. Aus folgenden Gründen muß dem entgegengetreten werden: 1. geben Paraflecke nur die höchst aggregierten Kautschuksorten, 2. geben Paraflecke die synthetischen Kautschuke, 3. geben die stark dispergierten Kautschuksorten keine Paraflecken, und bemerkte man an der Kolgaramischung dieser Paraflecken sondern erst am Vulkanisat. Schutzhüllen enthalten alle Kautschuksorten und müßten nach der Adamschen Auffassung als Kautschuksorten Paraflecken geben, was aber nicht der Fall ist. Synthetischer Kautschuk ist frei von allen Schutzkolloiden und gibt doch die schönsten Paraflecken. Es ist daher Grund vorhanden, daß nicht die Fragmente der zerstörten Schutzhüllen erst nach der Vulkanisation zu den Paraflecken zusammenziehen, sondern diese müßte schon beim Mischen der Mischung auf der Mischwalze stattfinden. Daher müßten die Flecke schon am kalandrierten, roten Fells bemerkbar sein, was den Tatsachen nicht entspricht. Der Verfasser hält es für wahrscheinlich, daß nur hoch aggregierte Kautschuksysteme Paraflecken geben, und stützt dispergierte und gibt dabei das Grund der Paraflecke im Koagulationsprozesse zu suchen ist. Die Kautschukkügelchen (Mikrokugeln) des Latex haben verschiedene Größe. Der Latex aus Hevea brasiliensis stellt somit ein polydisperses System dar. Die Koagula der kleinen Globuloide werden dispergierter sein als die der größeren. Die Mikrokoagula dann sich leichter in den Kautschukbindungsmittel als die Makrokoagula. Wird nun ein solches Polykoagulatsystem auf die Mischmaschine gebracht, so müßte es sehr lange durchgearbeitet werden, um ein Homokoagulatsystem zu erhalten, d. h. um die Makrokoagula so weit zu dispergieren, daß sie den Dispersitätsgrad der Mikrokoagula annehmen. In der Mischung besteht also eine Art Kautschukbildung. Wird nun Schwefel zu diesem Polykoagulatsystem zugegeben und auf der Mischwalze als Suspension eingewalzt, so muß er sich ungleichmäßig suspendieren, lediglich er mit den Mikrokoagula als mit der stärker dispergierten Masse leichter eine Suspension gibt als mit den Makrokoagula. Die Makrokoagula werden also weniger Schwefel suspendiert enthalten als die Mikrokoagula. An der Kohlmischung wird infolgedessen nichts dementsprechend sein. Wird dagegen das System durch die Vulkanisation fixiert, dann und die Paraflecken auftreten, da die Farbe des Kautschuks nach der Vulkanisation um so dunkler ist, je mehr Schwefel absorbiert wurde. Bei von Natur aus stark dispergierten Kautschuken ist die Differenz in den Größen der Globuloide im Latex nicht so groß. Das Koagulum stellt zwar immer noch ein Polykoagulat vor, jedoch ein nicht so starkes wie bei den hoch aggregierten Kautschuken.

R. Dittmar und R. Thielmann: Die Veränderung der eingebrachten anorganischen Kautschukfüllstoffe durch die Dampfvulkanisation. (Zeitschr. f. Chem. und Ind. d. Kolloide 11, S. 77 bis 80 [1912].)

Die Verfasser unternahmen den Einfluß des Schwefels auf die Füllstoffe bei der normalen Dampfvulkanisation (4 Atmosphären Druck) einer eingehenden Untersuchung. Für die Versuche wurden natürlich reine Reagenzien verwendet. Der Kautschuk wurde bei der Vulkanisation ausgelassen um später nachweisbar nun prüfen zu können. Es wurde angenommen, daß die Reaktionen bei Gegenwart von Kautschuk ganz ähnlich so auch und vollständig, so daß ähnlich verlaufen. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: Je 1 g des chemisch reinen Füllstoffs wurden mit 2 g chemisch reinem Schwefel (genau gewogen) innig gemischt und ½ Stunden bei 4 Atmosphären Druck im Autoklaven behandelt. Die Zeit des Aufheizens betrug 10 Minuten und dann wurde ½ Stunden unter den angegebenen Bedingungen erhitzt. Danach wurde der Dampf rasch abgelassen und die einzelnen Proben im Soxhletapparat mit Aceton extrahiert. Der extrahierte Schwefel wurde bestimmt und der an Füllstoffe gebundene Schwefel aus der Differenz des angewandten und extrahierten Schwefels berechnet. Der Füllstoffrückstand wurde getrocknet und qualitativ analysiert. Ursprünglich war mit Schwefelkohlenstoff extrahiert worden, dabei wurde aber beobachtet, daß Schwefelkohlenstoff durch die Berührung mit Kalk weitgehende Zersetzung erleidet. Aus den Untersuchungsergebnissen dann nach Angaben der Verfasser das Schluß gezogen werden, „daß die angewandten Füllstoffe ($MgCO_3$, MgO, CaO, ZnO, $BaSO_4$, PbO, $CaCO_3$) mehr oder weniger Sulfat- und Sulfidbildung geben und dadurch die Vulkanisation des Kautschuks beeinflussen. Von wesentlicher Bedeutung sind diese Veränderungen für die Analyse einer fertigen Gummiware. Selbst wenn die Aufschluß- und Verwandungsverfahren keine Veränderungen an den anorganischen Zusätzen herbeiführen würden, man aber ganz und gar nicht der Fall ist, so dadurch schon durch die Vulkanisation solche Veränderungen an den anorganischen Zusätzen sind, daß man aus den vorhandenen Verbindungen nach der Vulkanisation keineswegs die gleiche Komposition vor der Vulkanisation aufgeben kann. Dadurch wird der Wert der Analyse an einer fertigen Gummiware für die Herstellung von Nachkompositionen sehr herabgedrückt."

R. Dittmar und R. Thielmann: Schwindflecken am vulkanisierten Kautschuk. Eine kolloidchemische Erscheinung. (Zeitschr. für Chem. u. Ind. der Kolloide 11, S. 80—83 [1912].)

Eine in der Weich- und besonders in der Hartgummifabrikation häufig auftretende Erscheinung sind die Schwindflecke an vulkanisierten Produkten. Sie stellen größere oder kleinere Vertiefungen an der Oberfläche des Vulkanisats dar. Die Verfasser kommen nach ihren Versuchen zu folgenden Schlüssen: „Grundbedingung für die Bildung von Schwindflecken sind stark dispergierte Mischungen. Die Schwindflecken beruhen auf einer Verkleinerung der Oberfläche allein auf einer Kontraktion und einer Vergrößerung der Dichte. Die

Google

unmittelbare Ursache der Schwindfleckenbildung ist immer eine zu rapide verlaufende Vulkanisation in einem stark dispergierten System, hervorgerufen durch dispergierende Mittel, durch eine zu große Schwefelmenge und durch Vulkanisationsbeschleuniger. Eine große Rolle bei den Schwindfleckenbildung spielt das Verwärmen des Systems bei der Vulkanisation, die Vulkanisationszeit und das Volumen des zu vulkanisierenden Stückes. Schwindfleckenbildung läßt sich vermeiden durch Herabsetzen der Dispersion des Systems."

W. Schmitz: Ueber Stickstoffbestimmung im Kautschuk. (Gummiztg. 26, S. 1877—1878 [1912].)

Auf Grund vorgenommener Versuche kommt der Verfasser zu dem Ergebnis, daß die in der Literatur angegebenen Verfahren sich zur exakten Stickstoffbestimmung im Kautschuk wenig eignen. Den Grund hat er in dem geringen Stickstoffvorrat zu suchen, die der Kautschuk enthält. Der Anwendung größerer Einwaagen stehen 3 g stellen sich aber experimentelle Schwierigkeiten entgegen. Zu guten Resultaten führte ein Verfahren, das im folgenden kurz beschrieben werden soll: 2—3 g Kautschuk werden im Kjeldahlkolben mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Kupferoxyd und Kaliumsulfat behandelt. Das Aufschließen wird im Apparat nach Classen (Chem.-Ztg. 1911, S. 1104) durchgeführt. Für die Titration der übergetriebenen Ammoniakmenge wird mit Vorteil die jodometrische Säuretitration verwendet, einmal der Farbenumschlag der Stärke auch bei außerordentlich verdünnten Lösungen noch an scharf ist, daß die Titration unter Einhaltung der vom Verfasser angegebenen Anordnungen mit Lösungen von zwanzigstel- bis fünfzigstelnormal ohne Gefahr für die Genauigkeit vorgenommen werden kann. Der Verfasser macht genaue Angaben für das Einstellen der Lösungen und die Ausführung der Titration.

A. Wogrow, F. Khorow und R. Dilzer: Ein Beitrag zur Kenntnis der kolloidalen Natur des Kautschuks. (Chem.-Ztg. 1912, S. 995.)

Beiträge zur Geschichte der Gummi- und Guttaperchaindustrie. (Gummiztg. 26, S. 1844—1847 [1912].)

Die Einführung der Guttapercha in die Elektrotechnik.

Ueber neue Guta liefernde Pflanzen von der Goldküste. (Gummiztg. 26, S. 1844—1850 [1912].)

Kautschuk von Cryptostegia grandiflora. (Gummiztg. 26, S. 1850 [1912].)

W. Vaubel: Beitrag zur Bestimmung des Kautschuks durch Bromierung. (Gummiztg. 26, S. 1874—1880 [1912].)

Der Verfasser versuchte die von ihm zur direkten Bromierung von Fetten, Oelen, Harzen und Terpenen angewendete Methode auf Kautschuklösungen anzuwenden. Die Kautschuk-Tetrachlorkohlenstofflösungen wurden mit Bromkalium-Salzsäure und Kaliumbromatlösung behandelt, Gehalten versetzt und nach öfteren Umschütteln mit Jodlösung zurücktitriert. Es wurden pro Molekül Kautschuk sechs Atome Brom verbraucht.

Der Außenhandel der deutschen Kautschukindustrie im Jahre 1911. (Gummiztg. 26, S. 1411—1416 [1912].)

Land, Leute und Kautschuk in Neu-Kamerun. (Gummiztg. 26, S. 1414—1416 [1912].)

F. Fraenk und E. Marckwalds: Kautschuk-Zentralstelle für die Kolonien. (Gummiztg. 26, S. 1926—1928 [1912].)

Bericht über das III. Betriebsjahr, erstes Quartal (April bis Juni) 1912.

Ficus elastica-Kautschuk aus Calabar (Süd-Nigeria). Gummiztg. 26, S. 1935 [1912].

Analysen verschiedener behandelter Kautschukproben.

F. Fonrobert: Ueber synthetischen Kautschuk. (Tropenpflanzer 16, S. 442—444 [1912].)

K. Memmler und A. Schob: Beiträge zur Frage der mechanischen Weichgummiprüfung. III. Abnutzungsversuche. (Mitteil. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 30, S. 139—141 [1912].)

Unter das Oel der Hevensamen. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha 9, S. 6307—6308 [1912].)

E. Saldi: Die Farbe von Gummiartikeln. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha 9, S. 6373—6379 [1912].)

W. Koch: Mischungen von Kautschuk und Asbest. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha 9, S. 6383—6384 [1912].)

D. Spence und J. Young: Zur Theorie der Vulkanisation III. (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 11, S. 28—34 [1912].)

Die Verfasser studierten den Vorgang der Hälftevulkanisation des Kautschuks. Die Versuche wurden mit reinstem, weißen Ceylon-Para vorgenommen. Vor dem Mischen wurde der Kautschuk mit Aceton ausgekocht, extrahiert. Als Schwefel wurde ein reines, gefälltes Material verwendet. Nach dem Mischen von Kautschuk mit Schwefel wurde der Gehalt der Mischung an Schwefel ermittelt. Nach der Vulkanisation wurden die Proben in dünne Streifen geschnitten und 48 Stunden mit trockenem Aceton extrahiert. Dann wurden sie im Vakuumexsikator über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In den so behandelten Proben wurde der gebundene Schwefel nach dem vom Verfasser (Journ. Ind. Eng. Chem. 4, S. 413 [1912]) angegebenen elektrolytischen Oxydationsverfahren bestimmt. Zunächst wurde eine Mischung von Kautschuk und 10% Schwefel in einzelnen Proben von 30 Minuten ab bis zu 30 Stunden bei 145° C vulkanisiert. Aus den Versuchen geht hervor, daß der Vulkanisationsprozeß ohne Unregelmäßigkeiten vor sich geht und daß nach 20 Stunden der ganze verfügbare freie Schwefel verschwunden ist, so daß länger fortgesetztes Erhitzen zwar mehr diese weitere Zunahme des gebundenen Schwefels bewirken kann. Dieselben Versuche wurden sodann nochmals vorgenommen, jedoch wurde 155° C als Vulkanisationstemperatur gewählt. Die Versuche zeigen, daß die Menge des zugeführten freien Schwefels bereits nach verhältnismäßigem Erhitzen vom Kautschuk aufgenommen wurden war. Sodann wurde eine Mischung aus Kautschuk und 31% Schwefel bestand, unter den gleichen Bedingungen vulkanisiert. Sie enthielt eine 4% mehr Schwefel als zur Bildung eines wasserfreien Derivats von der Formel $C_{10}H_{16}S_2$ erforderlich war. Auch hier war bei der Vulkanisationsvorgang ohne Unregelmäßigkeiten und ein Maximum von 34,41% gebundenem Schwefel wurde nach 20 stündigem Erhitzen erreicht. Weitere Fortsetzung des Erhitzens bewirkte keine weitere Bindung von Schwefel an Kautschuk. Der erhaltene Maximalwert stimmt sehr wohl mit der empirischen Formel $C_{10}H_{16}S_2$ überein. Nun wurde Rohkautschuk, die ca. 43% Harz enthielt, im Soxhletapparate mit Aceton erschöpfend extrahiert. Der getrocknete Rückstand wurde auf der Mischwalze mit 10% Schwefel gemischt und in derselben Weise wie vorher bei 130° C vulkanisiert. Nach der Vulkanisation wurden die Proben gleich dem Kautschuk behandelt und der Schwefel in den trockenen Proben auf elektrolytischem Wege bestimmt. Es ist interessant zu sehen, daß die Vulkanisation der Salzsäure ganz regelmäßig, genau der gleichen Weise wie einem Ende fortschreitet wie die des Kautschuks. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist fast gleich jener der Kautschukmischung bei derselben Temperatur. Dies scheint auf die Tatsache hinzuweisen, daß trotz der großen Unterschiede, die in den physikalischen Eigenschaften und dem Aussehen dieser beiden Körper besteht, eine große Aehnlichkeit in ihrer chemischen Struktur vorhanden ist. Aus ihren Versuchen schließen die Verfasser, daß Adsorption beim Vulkanisationsvorgange zwar eine Rolle spielt, die aber ihrer Meinung nach mit der Fixierung oder angebundenen Schwefel beschränkt ist und nur die Vorläuferin eines nachfolgenden chemischen Prozesses dort gilt.

Wo. Ostwald: Zur Theorie der Vulkanisation. (Zeitschr. für Chem. und Ind. der Kolloide 11, S. 34—35 [1912].)

In Anschluß an die Arbeit von Spence und Young über das gleiche Thema sagt der Verfasser, daß trotz der Fortschritte in der experimentellen Behandlung des Problems speziell die Deutung, Berechnung und Interpretation der Versuche direkt viel und mannigfaltigen Anlaß zur Kritik gibt, daß er ganz und gar nicht dazu überzeugt ist, daß seine Adsorptionstheorie [in den [illegible] angegebenen Grenzen] auch nur irgend einen wesentlichen Punkt durch die Spenceschen Arbeiten erschüttert worden ist. Im weiteren verbreitet er sich nach dieser Richtung.

F. W. Hinrichsen und E. Riedacker: Zur Frage der Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk. (Zeitschr. für Chemie und Ind. der Kolloide 11, S. 38—39 [1912].)

Auf früheren Versuchen (Zeitschr. f. Chem. und Ind. d. Kolloide 10, S. 146 [1912]) war hingewiesen worden, daß bei der Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk in Gegenwart von Metallen und alkoholischer Natronlauge, die Bestimmung des anorganisch gebundenen Schwefels in dem so behandelten Kautschuk Schwierigkeiten bot. Die Salzlöse der Schwermetalle bilden mit organischen Lösungsmitteln bei Gegenwart von Kautschuk leicht kolloidale Lösungen. Da eine Trennung des Kautschuks von den anorganischen Bestandteilen nach den üblichen Verfahren nicht möglich war und auch andere dahinzielende Versuche fehlschlugen, versuchten die Verfasser den entschwefelten Kautschuk und bestimmten dann den in der Asche vorhandenen Schwefel. Vorher überzeugten sie sich, daß vulkanisierter Kautschuk selbst beim Erhitzen mit den in Frage kommenden Oxyden keine Asche mit wirklichem Schwefelgehalt liefert. Auch bei der neu vorgenommenen Versuchen ergab sich, daß es nicht das schon früher beschriebenen Verfahren möglich ist, eine erhebliche Veränderung des gebundenen Schwefels herbeizuführen. Bei Berücksichtigung des anorganisch gebundenen Schwefels ergab sich eine deutliche Abhängigkeit der Devulkanisation von dem angewendeten Drucke. Je größer der Druck, desto geringer war der Gehalt an gebundenem Schwefel. Es gelang so aus einer 4,35% Schwefel enthaltenden Probe ein Produkt zu gewinnen, das nur noch 1,47% Schwefel enthielt.

Fr. Steinitzer: Das Verhalten von Kautschuk zu Kohlensäure. (Gummiztg. 26, S. 1426—1428 [1912].)

Wie schon Graham (Jahresber. d. Chem. 1866) feststellen konnte durchdringt Kohlensäure den Kautschuk rund zweimal schneller als Luft. Weinhewski (Jahresber. d. Chem. 1879) kam auf Grund eingehender Studien zu der Annahme, daß das mit gewerblichen Eigenschaften ausgerüstete Kautschuk die Gase als solche absorbiere. Die Menge des absorbierten Gases ist abhängig von Temperatur und Druck, wie aus den Untersuchungen von L. Graetzmach (Phys. Zeitschrift 6, Nr. 23) hervorgeht. Graetzmach faßt seine Resultate folgendermaßen zusammen: „Die Seite des Kautschuks, die mit der Kohlensäure in Berührung ist, absorbiert eine von Druck und Temperatur abhängige Menge Kohlensäure, die sich in der Platte nach Art der Wärmebewegung fortpflanzt und an der anderen Membranseite ja nach dem dort herrschenden Drucke freigegeben wird. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Kohlensäure nimmt mit zunehmendem Drucke zu, mit der Dicke der Membran ab." Der Verfasser bestimmte die Absorptionsfähigkeit der Kautschuke für Kohlensäure in der Weise, daß er verschiedene Gummisorten in einem geeigneten Kompressionsmesser während 192 Stunden einer Atmosphäre von reiner trockener Kohlensäure (1,8 kg/qcm Überdruck) aussetzte. Aus den gewonnenen Resultaten ersieht man, daß Kautschuk mehr als sein

Digitized by Google

eigenen Volum Kohlensäure bei diesem Druck aufnehmen kann und zwar um so mehr je mehr Kautschukbestandteile er enthält. Sehr bemerkenswert ist die Eigenschaft bester Qualitäten durch Kohlensäure klebend zu werden. Ferner ergab das Verfahren auf Grund von Versuchen, daß die Festigkeit von Kautschukschläuchen, die einer Kohlensäureatmosphäre von 1 kg/qcm Ueberdruck 120 Stunden ausgesetzt waren, erheblich verringert worden war. Endlich bestimmte F. Steinitzer noch die Diffusionszeit und die Menge der durch Kautschuk gegangenen Kohlensäure. Zum Dichten von Kautschukschläuchen für Kohlensäure empfiehlt der Verfasser eine Behandlung mit Glycerinleim. Ein derartiger Ueberzug haftet ziemlich gut auf Kautschuk und ist auch elastisch.

E. W. Lewis und H. Wachsmann: Kautschuk als Schutzkolloid. Die Bildung kolloidaler Metallsulfide in Kautschuklösungen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31, S. 314 [1912] und Zeitschr. für Chem. und Ind. d. Kolloide 11, 3 bis 11 [1912].)

Die Verf. beobachteten, daß gewisse Lösungen von technisch reinem Kautschuk in käuflichem Benzol gewaschenen Benzol die einige Zeit mit Blei in Berührung standen, dunkle Farbe annahmen, und zwar begann die dunkle Färbung zunächst an der Bleioberfläche und diffundierte nach und nach durch die Lösung. Reinen, schwefelkohlenstoffhaltigen oder Benzol zeigte diese Erscheinung nicht, während ausgekochtes Benzol das gewöhnlich Schwefelkohlenstoff enthält, die Verfärbung zeigte. Ebenso konnte die Färbung durch Zusatz kleiner Schwefelkohlenstoffmengen zu reinem Benzol hervorgerufen werden. Nach schnellem bildete sich die Färbung beim Eintauchen von Blei in eine Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff. Es erschien den Verf. wahrscheinlich, daß die diffusionsfähige kolloidale opalisierende Lösung eine solche dabei Lösung von Bleisulfid mit Kautschuk als Schutzkolloid ist. Beim Verdampfen solcher Lösungen bleibt ein Rückstand von schwarzgefärbtem Kautschuk, der bei Behandeln mit konzentrierter Salzsäure Schwefelwasserstoff abgibt. Beim Behandeln die heißen Lösung mit konzentrierter Salpetersäure verschwindet die braune Farbe, vermutlich durch Umwandlung des Bleisulfids in Bleichlorid. Im Verlauf der Untersuchung beobachteten die Verfasser, daß die Bildung des kolloidalen Sulfides durch die Gegenwart von Alkohol beschleunigt wurde. Die Verfasser fassen ihre Versuche folgendermaßen zusammen: 1. Die Färbung ist am intensiv in den Lösungen mit 2% Kautschuk. 2. Die Bildung des Sulfides ist ausgesprochener bei höherem Gehalt an Schwefelkohlenstoff. 3. Die Bildung des Sulfids nimmt mit wachsendem Alkoholgehalt ab. 4. Bei einem Gehalt von nur 0,5% Kautschuk hört die Sulfidbildung fast gänzlich auf. 5. Bei Abwesenheit von Kautschuk tritt dieselbe bei reinem Benzol überhaupt nicht auf. Demnach wirkt der Kautschuk als Schutzkolloid und ermöglicht die Dispersion des Sulfides in den Benzol-Schwefelkohlenstoffgemischen. Aehnliche Erscheinungen wurden bei Kupfer und Quecksilber konstatiert.

Der synthetische Kautschuk Perkins und dessen Ausgangsmaterial „Fernbach Fusel". (Gummizeitung 26, S. 1631—1632 [1912].)

Das Urteil eines Kaufmanns über den Prospekt der „Synthetic Products Company Limited."

W. A. Decca: Methoden zur Bestimmung des Kautschukgehaltes in Rohkautschuk und vulkanisierten Produkten. (India Rubber Journ. 1912, S. 1105 und 1147.)

Kurze Besprechung der in der Literatur vorgeschlagenen direkten Bestimmungsformen des Kautschukgehaltes in Rohkautschuk und vulkanisierten Produkten. Die vom Verfasser vorgenommenen Analysen nach dem Höhnerschen Verfahren ergaben durchgängig zu hohe Werte. Es hält es für unmöglich, das Tetrabromid durch einfaches Waschen mit kaltem Wasser vom Lösungsmittel zu befreien.

F. Ahrens: Ein Beitrag zur Kenntnis der kolloidalen Natur des Kautschuks. (Chemiker-Zeitg. 1912, S. 505.)

R. Wagner: Ein Beitrag zur Kenntnis der kolloidalen Natur des Kautschuks. (Chemiker-Zeitg. 1912, S. 553.)

E. Marchwald und F. Frank: Ueber ostafrikanische Plantagenkautschuke. (Gummizeitg. 26, S. 1461—1471 [1912].)

Die Veröffentlichung enthält eine eingehende Untersuchung von 61 Plantagenkautschuken, die nach verschiedenen Koagulationsverfahren hergestellt waren.

Perbix: Synthetischer Kautschuk. (India Rubber Journ. 1912, S. 1[illegible].)

Die Regeneration von vulkanisiertem Kautschuk. (India Rubber Journ. 1912, S. 1811.)

Die Herstellung gummi-elastischer Gewebe. (Gummizeitg. 26, S. 1795—79[illegible] [1912].)

Ueber Fabrikation von Kautschuk-Schwimmen. (Gummizeitg. 26, S. 1797 [1912].)

Beiträge zur Geschichte des Gummi und Guttapercha Industrie. Die Einführung der Guttapercha in die Elektrotechnik. (Gummizeitg. 26, S. 1841—1847 [1912].)

Ueber neue gutlieferende Pflanzen von der Goldküste. (Gummizeitg. 26, S. 1849—1850 [1912].)

Kautschuk von Cryptostegia grandiflora. (Gummizeitg. 26, S. 1850 [1912].)

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

D. R.-Patent 251 100 vom 7. VI. 1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Chlorsulfonsäureprodukten aus gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Es ist bekannt, daß die olefinischen Kohlenwasserstoffe z. B. die Alkylene C_nH_{2n}, unter gleichzeitigem Anlagern, daß aber die Addition von Chlor stets mit erheblicher Bildung von Substitutionsprodukten bei Alkylenen verbunden ist. Es wurde nun in Sulfurylchlorid die Mitte gefunden, ohne nennenswerte Bildung von Substitutionsprodukten Chlor an die doppelte Bindung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe anzulagern. Die frei werdende schwefelige Säure bleibt zunächst in dem Reaktionsprodukt gelöst und kann nach dem Abgasen wieder zur Darstellung von Sulfurylchlorid benutzt werden. Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe muß mit heftig sein und muß in solchen Fällen durch Kühlen gemildert werden. Das Optimum der Reaktionstemperatur ist für jeden Kohlenwasserstoff besonders festzustellen.

D. R.-Patent 251 2[illegible] vom 13. V. 1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Leitet man das as-Dimethylbutadien bei höherer Temperatur und um die Bildung polymerer Kohlenwasserstoffe nach Möglichkeit zu vermeiden, zweckmäßig im Vakuum, über geeignete Kontaktstoffe, so tritt eine Verschiebung der Doppelbindungen im Molekül ein und es lagert sich die Dimethylallen in das normale Isopren um. Als für diese Umwandlung besonders geeignet haben sich Tonerden verschiedener Herkunft und tonerdehaltige Materialien erwiesen. S.

Thrillasche Masse (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 250 698 vom 12. IX. 1909. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Kunstmassen.

Es wurde die technisch äußerst wertvolle Beobachtung gemacht, daß man durch Erhitzen von synthetischem Isopren in recht guter Ausbeute ein Produkt erhält, das nach seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften von natürlichem Kautschuk nicht zu unterscheiden ist. Die Temperatur kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken, doch entstehen, wenn man weit über 200° hinausgeht, leicht größere Mengen von Terpenen. Bei Ausführung der Reaktion können dem Isopren auch indifferente Verdünnungs- oder Lösungsmittel oder katalytisch wirkende Agenzien, neutraler, alkalischer oder saurer Natur zugesetzt werden. Beispiel 1: 200 Teile Isopren werden im Autoklaven 10 bis 12 Stunden auf 200° erhitzt. Es hat sich dann eine sehr zähe und elastische, noch klebrige Masse gebildet. Durch Durchleiten von Wasserdampf verliert die Masse ihre Klebrigkeit und gibt in eine von natürlichem Kautschuk nicht zu unterscheidende Substanz über. K.

D. R.-Patent Nr. 250 7[illegible] vom 18. VI. 1910. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Massen oder Fäden aus organischen oder gemischten Viskosen (Zellulosexanthogenat) welche geschmeidig und elastisch zu machen.

Den Massen aus ungereinigter oder gereinigter Viskose (Zellulosexanthogenat) bezw. ihren Salzen oder Derivaten bei Abwesenheit von Pigmenten, Füllstoffen, anderen Binde- oder Klebmitteln, sowie anderen weichmachenden Stoffen wird ein Zusatz der in Wasser unlöslichen, in Lösungsmitteln für Fette oder Fettsäuren löslichen, in den Ammonium- oder Alkalierbindungen der Kohlenfettsäuren (z. B. Tierkohlenöle, Türkischöl usw.) enthaltenen Fettsäuren bezw. Fettsäuregemische gegeben. An Stelle von beschriebenen Fettsäuren bezw. Fettsäuregemische können auch die bei der Darstellung der Ammonium- oder Alkaliverbindungen der Fettsäuren verwendeten Fette bezw. Fettsäuren entsprechenden, in beliebiger Weise hergestellten Polymeren, z. B. Polyricinolsäure, verwendet werden. Beispiel: 100 Gewichtsteile Rohviskose, 10 bis 20prozentig, mit 1 bis 10 Gewichtsteile Polyricinolsäure (welche gemäß Patent über oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde) für sich oder in Form ihrer wasserlöslichen Alkali- oder Ammoniumsalze (Seifen) werden gut zusammengemischt oder zusammengeknetet, oder dann diese Mischung für sich oder in Mischung mit Zusätzen, wie anderen weichmachenden Mitteln (z. B. Glycerin o. dgl.), Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen, dazu verwendet, um auf Stoff oder Kunstbahnen aufgetragen zu werden oder um die Mischung mittel plastische Massen oder Fäden in bekannter Weise herzustellen. Die Fällung der so erhaltenen Schichten, Fäden oder Massen wird in der Weise vorgenommen, daß man die Gleichzeitig entweder sofort oder nach vorherigem Trocknen durch Säure- oder Salzbäder oder Säure- und Salzbäder führt oder sie durch Dampf oder durch trockene Hitze oder auch durch Ablagern o. dgl. unlöslich macht. Bei der Auswaschung soll zweckmäßig dafür Sorge getragen werden, daß die Produkte bevor sie in das Waschwasser kommen, durch ein Säurebad neutralisiert werden, damit die durch das Alkali der Viskose gebundene Polyfettsäure in Freiheit gesetzt wird. K.

D. R.-Patent Nr. 251 239 vom 28. V. 1911. Louis Louis Théodore Lehné in Aix-les-Bains. Verfahren zur Herstellung einer anorganischen Zellulosedistanzmasse aus Mineralstoffen, wie z. B. Gesteinen oder Kieselsäure, bzw. einem Gemisch dieser Stoffe. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft

Google

der einwertigen Körper, die Kieselsäure aus ihren Lösungen in Form einer im Wasser nicht löslichen zweiwertigen Silikatgallerte auszufällen. Die Kieselsäure hat vor dem Gummiarabicum den Vorteil, daß sie dem Endprodukt größere Widerstandsfähigkeit und Härte verleiht, sodann sich dem Endprodukt in größerer Menge einverleiben läßt, ohne seiner Durchsichtigkeit Eintrag zu tun, und daß sie billiger ist. Um das einwertige kolloidale Silikat zu gewinnen, kann man wie folgt verfahren: Man stellt eine Kieselsäurelösung in der Weise her, daß man zu einer verdünnten Lösung eines Alkalisilikats Salzsäure in großem Ueberschuß zusetzt, die die Kieselsäure in Lösung erhält. Dieser Ueberschuß ist notwendig, weil sonst die Kieselsäure als Gallerte ausgefällt würde. Sodann stellt man eine Kieselsäuregallerte her, indem man die Lösung des Alkalisilikats mit der zum Ausfällen der Kieselsäure gerade hinreichenden Menge Salzsäure versetzt, worauf man die gewonnene Gallerte mit Glycerin behandelt und kocht. Zur Herstellung einer Gelatinelösung erhitzt man 25 g Gelatine mit 100 g Wasser im Wasserbad bei ungefähr 40° und setzt nach und nach 4 g Essigsäure und 2 g Bergglasur zu. Will man an Stelle der Gelatine Kasein verwenden, so bedient man sich des Borax als Lösungsmittel. Gute Mengenverhältnisse sind 10 g Kasein, 100 g Wasser und 10 g Borax. Unter Umständen können auch Gemische von Kasein und Gelatine benutzt werden. Die in der vorstehend beschriebenen Weise erhaltene Kieselsäuregallerte wird mit der Gelatine- oder Kaseinlösung verrührt, worauf man durch Zusatz von Aetzkalk oder von Ammoniak die Masse abtrumpft. Um auf diesem Wege eine einwertige kolloidale Kieselgallerte zu erhalten, ist es nötig, daß das Gewicht des in der Lösung befindlichen Kieselsäure mindestens 1/4 Prozent des Gewichts der Gelatine oder des Kaseins ausmacht. Auf diese Weise erhält man eine konzentrierte Gallerte, die eine große Menge Wasser zurückhält. Dieses wird je nach der Art des zu erlangenden Endproduktes mit absolutem Alkohol ganz oder zum Teil entfernt. Der so gewonnenen Gallerte verleiht man alsdann mit Hilfe eines Kneters die durch Ausfällen erhaltene Kieselsäuregallerte ein, die eine homogene Masse entsteht, die durch Behandeln mit einem geeigneten Stoffe (Formaldehyd, Alaun oder Aluminiumsulfat oder einem ähnlichen Stoffe) unlöslich gemacht wird. Man löst im Wasserbad staden und bringt sie, wenn sie die erforderliche Konsistenz erlangt hat, bis zur vollständigen Trocknung in einen Trockenraum. Nach dem Trocknen und Komprimieren erhält man einen Zelluloidersatz, der unverbrennlich, sehr widerstandsfähig und von großer Härte ist und dem man je nach der Menge zugesetzten Glycerins jede beliebige Biegsamkeit erteilen kann. K.

D. R. Patent Nr. 251 370 vom 3. III. 1911. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Massen. Es wurde gefunden, daß die Polymerisation von Isopren und seinen Homologen zu kautschukartigen Produkten durch sehr geringe Mengen von Schwefel eine bedeutende Beschleunigung erfährt. So erhält z. B. die Zusatz von 0,2 Prozent Schwefel die Ausbeute an Rohkautschuk aus Isopren etwa auf das Doppelte und selbst darüber, während mit 2 Prozent Schwefel in schlechter Ausbeute ein schmieriges Produkt entsteht, welches auch durch wiederholtes Umlösen aus Benzol nicht fest zu erhalten ist. Der günstigste anzuwendende Prozentsatz des Schwefels bei den verschiedenen Polymerisationsbedingungen ist jeweils durch Vorversuche zu ermitteln. Beispiel: 500 Gewichtsteile Isopren werden mit 1 Gewichtsteil = 0,2 Prozent fein gepulvertem Schwefel (Schwefelblumen) versetzt und in einem geeigneten Autoklaven 4 Tage auf etwa 100° erwärmt. Der Druck beträgt etwa 6,4 Atm. Das etwaige noch vorhandene unveränderte Isopren wird mit Wasserdampf abgedestilliert, während der Kautschuk als weiche elastische Masse hinterbleibt. K.

D. R. Patent Nr. 251 371 vom 7. VIII. 1910. Chemische Fabrik Pfersee in Pfersee bei Augsburg. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Produkte. Es hat sich herausgestellt, daß man aus kautschukähnlichen Produkten gelangt, wenn man trocknende Oele zunächst durch Behandlung mit Luft, Sauerstoff oder Ozon in bekannter Weise oxydiert und die so erhaltenen Produkte in der Kälte oder bei schwacher Wärme mit nicht oxydierend wirkenden anorganischen oder organischen Säuren behandelt. Das Verfahren gestaltet sich beispielsweise wie folgt: 1. Beispiel: 100 kg Leinöl werden mit einem Luftstrom bei 140 bis 160° geblasen, bis die Viskosität des Oeles nach Engler etwa 60 bei 100° C beträgt. Darauf werden 10 kg Schwefelsäure von 11 spez. Gew. in das Oel hineingeführt. Nach kurzem Kühren verdickt sich das Oel und erstarrt schließlich zu einer festen, elastischen nicht klebenden Masse. Das Reaktionsprodukt wird zerkleinert, durch Waschen von der Schwefelsäure befreit und getrocknet. II. Beispiel: Chinesisches Holzöl wird in gleicher Weise, wie im I. Beispiel angegeben, eingedickt und darauf mit 20 Prozent Essigsäure versetzt. Der Vorgang spielt sich genau so ab, wie in dem vorhergehenden Beispiel. Wird statt verdünnter Säure genommen, so verläuft der Prozeß natürlich langsamer als bei Anwendung konzentrierter Säuren, ebenso wie auch Schwefelsäure und Salzsäure viel schneller wirken als organische Säuren. An Stelle der Säuren können auch wässrige Lösungen anorganischer sauer reagierender Salze als Zusatz verwendet werden. So erhält man mit Natriumbisulfat usw. Produkte, die den mit Säuren hergestellten gleichen. Ebenso können wasserlösliche sauer reagierende Salze organischer Säuren verwendet werden. K.

D. R. Patent Nr. 251 382 vom 7. VI. 1911. Celluloid Company in New York. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Massen. Nach dem Verfahren wird zweckmäßig Nitrozellulose in einer Mischung von Benzylbenzoat und einem oder mehreren anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Holzgeist, Amylacetat usw. gelöst oder erweicht. Natürlich muß die verwendete Nitrozellulose genügend löslich und das flüssige Lösungsmittelgemisch muß darauf zusammengestellt sein, daß es Nitrozellulose leicht auflösen kann. Versuche haben gezeigt, daß die Biegsamkeit der Endprodukte von der Menge des zugemischten Benzylbenzoates abhängt. Für harte Verbindungen gibt ein Zusatz von 20 Teilen Benzylbenzoat zu 100 Teilen Nitrozellulose ungefähr harte Ergebnisse. Für sehr biegsame Verbindungen nimmt man bis zu 150 Teilen Benzylbenzoat auf 100 Teile Nitrozellulose. Indessen beschränkt sich die Erfindung nicht auf die hier angegebenen Mengenverhältnisse. Diese können vielmehr je nach dem gewünschten Zweck wechseln. Die neue Verbindung kann in Formen fester Massen oder viskoser Lösungen hergestellt werden; es können ferner Farbstoffe oder andere Stoffe je nach dem Verwendungszweck zugesetzt werden. Das Mischen des Stoffs und die weitere Verarbeitung der Mischung wird in bekannter Weise vorgenommen. Es ist jedoch zu beachten, daß Benzylbenzoat weniger Lösungskraft als Kampfer besitzt, und daß daher ein Zusatz anderer Lösungsmittel die Herstellung der Masse unterstützt. Benzylbenzoat ist allerdings auch nicht ganz geruchlos. Es hat sich indessen gezeigt, daß Verbindungen von Nitrozellulose und Benzylbenzoat nach vollständigem Trocknen so gut wie geruchlos sind. Der nach dem Verfahren hergestellte Stoff ist in der Wärme plastisch und läßt sich leicht in der gewöhnlichen Weise schneiden, schnitzen, biegen und pressen. Da der neue Stoff fast geruchlos ist, weisen die aus ihm hergestellten Gegenstände gegenüber den aus den bekannten Pyroxylinverbindungen erzeugten wesentliche Vorteile, außerdem aber alle günstigen Eigenschaften derselben auf. K.

Gebrauchsmuster Nr. 461 240. Dr. Amandus Kotzle in Harburg a. E. Verfahren zur Herstellung harzartiger Massen aus Kasein. Zusatzpatent zu Patent Nr. 53 146. Das Kasein wird mit Härtemittels (insbesondere Hexamethylentetramin bildung) und Glycerin zusammen verknetet. K.

Gebrauchsmuster Nr. 461 262. Kautschukgesellschaft Sudda & Co. in Hamburg u. K. Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus kautschukhaltiger Rohmasse. Die Rohmasse wird mit Phenol, Kresol oder anderen hydroxylsubstituierten Benzolabkömmlingen oder deren Gemischen z. B. Kreosot zwecks Auflösung der Harze behandelt. Zweckmäßig wird das Lösungsmittel als Hydrat d. i. mit Wasser gesättigtem Zustande verwendet. Zum Tiefhalten der Temperatur und zur gleichzeitigen Entfernung von Nebenbestandteilen wird dem Lösemittel ein über die Hydratbildung hinausgehender Zusatz von Wasser gegeben. K.

Gebrauchsmuster Patent Nr. 461 412. Vereinigte Schaumwerke Fabriken A. G. in Biebrich. Verfahren zur Herstellung nahtloser Massen aus Zellulose-Formiaten oder Phosphoformiaten. Zellulose-Formiat oder Phosphoformiate werden aus ihren Lösungen in Ameisensäure durch aliphatische Alkohole oder deren Ester oder durch Gemische solcher Körper in Kohlenwasserstoffen ausgefällt und die Niederschläge nur nach teilweiser oder gänzlicher Entfernung der eingeschlossenen Säure in der für Zelluloid üblichen Weise mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln zu festen elastischen Körpern verarbeitet. K.

Gebrauchsmuster Nr. 461 919 (Zusatz zum Gebrauchsmuster Patent Nr. 47 237). Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung glasähnlicher Massen. Die nach dem Verfahren des Stammpatentes hergestellten harzähnlichen Körper werden mit gasförmigem oder gelöstem Formaldehyd behandelt oder das Verfahren des Stammpatentes wird in Gegenwart von Formaldehyd ausgeführt, wodurch die Produkte einen höheren Schmelzpunkt und Härtegrad erhalten. K.

Gebrauchsmuster Nr. 461 720. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. Butadien, seine Homologen und Analogen werden durch Einwirkung der Metalle der Alkali- oder Erdalkaliarten, ihrer Mischungen, Legierungen oder Amalgame angesetzt. K.

Gebrauchsmuster Nr. 461 777. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren, um die Glattheit und Verhärtung kautschukähnlicher Substanzen zu verhindern. Man behandelt die durch Polymerisation von Erythren und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen mit alkalisch reagierenden Lösungen (Ammoniaklösungen, Dimethylaminlösungen). K.

Gebrauchsmuster Patent Nr. 461 381. Jaques Dulpech. Verfahren zur Wiedergewinnung flüchtiger bei der Herstellung plastischer Massen aus Nitrozellulose angewandter Lösungsmittel. Man taucht die plastischen Massen in wässerige Lösungen hygroskopischer Salze und dampfdicht alsdann die darin absorbierten flüchtigen Lösungsmittel ab. K.

Gebrauchsmuster Nr. 461 568. Conrad Bayer. Verfahren, um die Glattheit von Kautschukgegenständen zu dauernd zu machen. Man behandelt diese Gegenstände mit Terpentinöl oder solcher enthaltenden Substanzen, besonders mit einer wässerigen Terpentinemulsion. K.

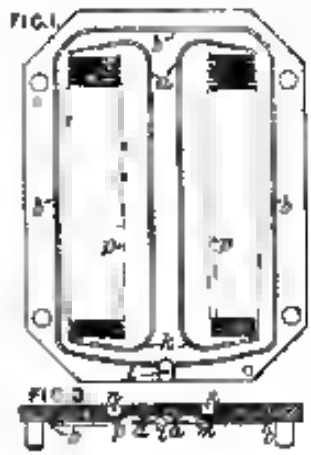
Gebrauchsmuster Patent Nr. 461 331. Konrad Bayer. Verfahren, um die Glattheit von Kautschukgegenständen

zu konservieren. Man behandelt den Kautschuk mit Terpinol oder reichlich enthaltenden Substanzen, insbesondere mit einer wässrigen Terpinolemulsion. K.

Britisches Patent Nr. 4031/1912. Béla Gard in Wien. Verfahren zur Herstellung eines Mundstückes aus Hornstoff und dergl. Hornstoff wird zuerst mit Alkalilösung in wässrigen Extrakten der Kern- und Gummisubstanzen behandelt. Dann fällt man aus der erhaltenen Extraktion mittels verdünnter Säuren die genannten Substanzen, die in einem geeigneten Mittel suspendiert und mit dem entfärbten Hornstoff gemischt werden. Hierauf preßt man das Lösungsmittel aus dem Gemisch heraus. K.

Schweizerisches Patent Nr. 5402/1912. Franzosisches Patent Nr. 442710. Gerhard Gurlich Dissow in Zürich. Verfahren zur Herstellung von vierwertigen anorganischen Eiweißprodukten. Zu der Lösung von Eiweiß in Ammoniakwasser gibt man Kondensationsprodukte aus Phenol und Aldehyd. K.

Britisches Patent Nr. 9268 v. J. 1911. Vincenz Paul Schdimeyer in Canfield. Herstellung von Kämmen aus Zelluloid. Kämme mit hohlen Rücken und vollen Zähnen werden aus zwei Zelluloidplatten hergestellt, die in einer Form geprägt und aufgeblasen werden. Die erhitzten Zelluloidplatten werden zwischen Preßwerkzeugen gepreßt, wie dieses in Fig. 1 und 3 eine Platte dargestellt ist. Diese werden sodann zusammengepreßt und schneiden die Stücke mittels der Schneidkanten a, d aus. Zuletzt die Zelluloidplatten wird nunmehr Dampf oder heiße Luft eingeblasen, die durch Kanäle h und i eintritt und das Zelluloid in die Vertiefungen der Form preßt. Die zwischen Zelluloid und Form befindliche Luft kann durch Bohrungen m entweichen. Bei Entfernung des Vorsprunges p werden aus die Kammzähne an der Basis hohl. H.



Britisches Patent Nr. 12235/1912. Samuel Black in Kingsland. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmischung. Man kocht Fisch oder ein anderes Wassertier in Wasser, bis die Hornartigen Bestandteile darin abgeschieden sind, worauf man die Lösung entfernt und den unlöslichen Rückstand trocknet und zerkleinert, nachdem man ihn mit einem geeigneten Konservierungsmittel behandelt hat. K.

Schweizerisches Patent Nr. 11423/1911. Sydney Ingham in Walton on the Hill und Francis Emil Scarlett Lindley in Cadiz. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk. Der Kautschukmilchsaft wird der Einwirkung des Rauches in einer Anzahl getrennter Träger (Kolben), die in die und aus der Rauchkammer hereingelangen und je eine dünne Schicht von ungefälltem Milchsaft enthalten. K.

Britisches Patent Nr. 11111/1911. Continental Caoutchouc und Gutta-Percha-Compagnie in Hannover. Patent für Kabel und dergl. Zum Füllen von Seewasser leitenden Rohren oder anderen Hohlkörpern wird ein Gemisch von Guttapercha oder Gummiarten und bituminösen Substanzen verwendet und das Gemisch in flüssigem Zustand in und auf die Rohre aufgebracht. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1021915. Lawrence A. Sykes in Cleveland. Bindegewebe für Schläuche, Pneumatiks usw. Der Stoff wird aus Fäden oder Schnüren 1 gebildet, die mit Kautschukbeschichtungen und parallel nebeneinander bei Schläuchen in

Schraubenwindungen angeordnet sind. Senkrecht zu den Schnüren entlaufen Stäbe 2 aus wetterbeständigen kautschukhaltigen Gewebe, die mit den Schnüren verflochten sind. Die Anordnung beider Fadengruppen kann eine sehr verschiedene sein, an Stelle der Bänder 2 können ebenfalls Schnüre verwendet werden. Zur Herstellung des Stoffes in Schlauchform dienen besondere Vorrichtungen, welche die Fäden in der gewünschten Anordnung um einen Dorn wickeln. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1021122. Hugo Cassius in Charlottenburg. Messerhalter zur Herstellung von Schuhlöchern aus Kautschuk. Zwei von Rohren, mittels abwechselnde Kautschukplatten werden mittels eines radialen Bandes zickzackweise über den Mantel gezogen. Im Augenblick des Stillstandes wird ein Messerhalter mit der Hand gegen den Schuhlöchern und schneidet die wenig gehaltene Begrenzung des Schuhlöchers aus und preßt gleichzeitig

die Schnittkanten beider Kautschukplatten zusammen, so daß sie fest aneinander haften. Bei weiterem Vorwärtsgang gelangen die Platten unter ein Kreismesser m, das an einer Führung derart geführt wird, daß m die konvexe Kante des Schweißblattes ausschneidet. Das Messer m wird in heißem Wasser stark erhitzt und führt der Schnitt sehr schnell aus, so daß der Schweißblatt zur Vulkanisation fertig der Maschine entnommen werden können. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1025217. Edwin Taylor in Farmingdale (New York). Verfahren zur Herstellung einer vulkanisierten Oel-vulkanisierten Masse. Man mischt unter Erhitzen ein vulkanisiertes Oel, ein oxydiertes Oel, Nitrocellulose und eventuell Ton. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1021268. Emile Hemming in Paris (New Jersey). Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse. Man mischt und erhitzt Asbest, Kohlenteer und der nicht flüchtigen Rückstand von Anilinöl. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1027121. Byron B. Goldsmith in New York. Gerbstoffe. Zusatz. Zusatz wird das Harz (Gluto) mit einem Hydrosulfit (Formaldehyd) behandelt und dann der Produkt mit dem zweiten Stoff (β-Naphthol, α-Naphthol, Benzoldiamin, Phenol, Kresol usw.) gemischt, erhitzt und gepreßt. Es resultiert eine thermoplastische Masse. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1027121. Byron B. Goldsmith in New York. Gehärtetes Kasein. Anwendung des Verfahrens gemäß dem amerikanischen Patent Nr. 1027111 zur Herstellung einer thermoplastischen Masse aus Kasein. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1027191. James W. Albright in East Orange (New Jersey). Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Phenolharze. Man läßt auf ein Phenol Formaldehyd in Gegenwart einer kleinen Menge eines Kondensationsmittels einwirken und erhält das erhaltene unschmelzbare Produkt mit dem Phenol in einem geschlossenen Kessel. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1030451. Sukhal Dossy in Singapore. Verfahren zur Verarbeitung von Balatagummi zu Kautschukmilch. Die Verarbeitung besteht aus einer Kammer, in der die Milchsaft in dünner Schicht der Einwirkung von Hitze und Rauch ausgesetzt wird. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1011506. Maxim F. Andreyev in Petersburg. Verfahren zur Herstellung künstlicher Bäder. Holzmehl oder dgl. wird mit überhitztem Dampf getrocknet, dann in eine Atmosphäre von trockenem Dampf, der ein Konservierungsmittel (Kresol) enthält, gebracht, bis das Letztere von dem Holz aufgenommen worden ist. Dann führt man das Holz durch ein Bindemittel (Asphalt), worauf man das Gemisch formt und härtet. K.

Amerikanisches Patent Nr. 103183. Aurelio Cassinelli in Pidembolmo. M. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Produktes. Man unterwirft oxydierte Oele (z. B. Rizinusöl) der Einwirkung von Aldehyden (Formaldehyd) in Gegenwart eines Kondensationsmittels (Säure). Das so erhaltene Produkt kann vulkanisiert werden. Eventuell läßt man die Einwirkung der Aldehyde auf die oxydierten Oele in Gegenwart eines Phenols (Naphthol) oder Eiweißstoffen (Kasein, Milch, Blut) und eines Kondensationsmittels vor sich gehen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1031428. Georges Rayonnard in Paris. Verfahren zur industriellen Darstellung von künstlichem Kautschuk. Man läßt auf Terpentin in Gegenwart einer Absorptionsmasse (nicht vulkanisierter Kautschuk) Schwefelsäure von immer steigender Konzentration einwirken. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 91. **Gummirohgummi** (sogenannter Plantagengummi). Zollfrei. Die Warenprobe stellt sich als eine etwa 2 Millimeter dicke, runde Platte aus elastischem Gummi dar. Sie besteht nach Sachverständigengutachten aus gereinigtem Rohgummi. Die Flächen der Platten zeigen eine gewebeähnliche Riefung, außerdem sind einige Buchstaben eingepreßt. Es handelt sich nach den von Sachverständigen bestätigten Angaben des Fragestellers

um Kolgummi, her gewaschen, getrocknet und durch Pressen für den Versand in Blätterform gebracht ist. Die Ware ist nach der Tarifnummer 98 zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gummi" Ziffer b und Stichwort „Kautschuk" Ziffer 1 Verwendungszwecke Herstellung von Gummistiefel. Herstellungsland ist Indien. Die Angabe über die Beschaffenheit der Ware ist durch eine von der Kaiserlich-Technischen Prüfungsstelle vorgenommenen Untersuchung bestätigt worden.

Tarifnummer 166. Knochen Zollfrei. Durch Auskochen entfettete und in der Querrichtung auf einzelne etwa 10—12 Zentimeter lange Teile zerschnittene rohe Tier-(Darm)-Knochen, ohne sonstige Bearbeitung. Derartige Knochen sind nach der Tarifnummer 156 zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Knochen" Ziffer 1 Verwendungszweck Herstellung von Drechslerarbeiten. Herstellungsländer Vereinigte Staaten von Amerika, Kuba, Brasilien La Plata-Staaten, England.

Tarifnummer 171 Kieselpulver Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Kieselpulver bezeichnete Ware ist ein weißliches Pulver, das mit Wasser angerührt, als Tonersatzmittel verwendet werden soll. Die chemische Untersuchung ergab 11,84 Proz. Wasser, 4,48 Proz. Asche, 87,68 Proz. organische Bestandteile (verquollene, zerfaserte Stärke). Von letzteren sind 11,62 Proz. wasserlöslich. Die Ware besteht aus getrockneter und in Pulverform gebrachter gequollener Kartoffelstärke. Sie ist als getrocknete Stärkekleister zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Stärkekleister" Herstellungsland ist Holland.

Tarifnummer 386. Algar Kesselstein. Zollsatz 45 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Algar Kesselstein bezeichnete Ware ist eine schmutziggrüngelbe, dicke nach Sustang kochende Flüssigkeit. Nach der quantitativen chemischen Untersuchung besteht die Ware aus 91,81 Proz. Wasser, 4,36 Proz. organischen Stoffen, 3,73 Proz. Mineralstoffen. Die Mineralstoffe bestehen in der Hauptsache aus Soda (2,71 Proz.) und aus anorganischen Bestandteilen des Pflanzenauszuges (0,95 Proz.), die organischen Bestandteile aus einem schleimigen Auszuge aus Seepflanzen (Algen, Tangen und dergleichen), Weingeist und Äther sich nicht löslich. Die Ware stellt sich hiernach als ein mit Wasser gewonnener Auszug aus pflanzlichen Stoffen dar. Der Zusatz von Soda bleibt als unerheblich außer Betracht. Amtlicher Warenverzeichnis Stichwort „Kesselsteingegenmittel" Absatz 2, sowie Stichwort „Auszüge" Ziffer bb und Anmerkung 1 Verwendungszweck Reinigung des Speisewassers für Dampfkessel. Herstellungsland England.

Tarifnummer 602 Tischmesser aus Stahl mit Heften aus Nachbildungen aus Elfenbein. Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware besteht aus einem Tischmesser mit einer Stahlklinge und einem Hefte aus Zellhorn, der nach der Angabe des Fragestellers noch mit anderen unbekannten Stoffen imprägniert ist. Die Hefte zeigen eine weißlichgelbe Färbung und besitzen außerdem an den Hauptflächen die dem Elfenbein eigentümliche Maserung. Waren von dieser Beschaffenheit sind als Tischmesser aus Stahl mit Heften aus Nachbildungen aus Elfenbein zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Messer" Eingang, Stichwort „Elfenbein" Anmerkung und Stichwort „Kunstbronze" Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 640 Einlage von Galalithknöpfen zum Instandsetzen Zusammenhang. Bei einer preußischen Zollstelle sind kürzlich nachstehende aus Gablonz a. N. in Böhmen mehrere Postpakete mit der Inhaltsbezeichnung „Glasknöpfe" eingegangen, die außer Glasknöpfen auch noch mit Kappkartons aufgenähte, genau wie die Glasknöpfe aussehende Knöpfe aus Galalith enthielten. Galalithknöpfe unterliegen, sofern sie nicht als Nachahmungen höher belegter Waren anzusehen sind, nach der Tarifnummer 610 einem Zolle von 200 M. für einen Doppelzentner. Sie sind von Glasknöpfen leicht dadurch zu unterscheiden, daß sie sich mehrfach biegen lassen. Die Wiederholung ähnlicher Einfuhrung erscheint nicht ausgeschlossen.

Tarifnummer 239 Synthetisches Terpentinöl Terpenöl. Zollsatz 5 M. für einen Doppelzentner. Eine farblose, leicht bewegliche nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit, welche als Terpentinölersatz zur Herstellung von Farben, Lacken benutzt werden soll. Die chemische Untersuchung ergab folgendes: Dichte bei 15° C. 0,812. Sie bei fraktionierten Destillation gingen über bis 180° C. 6 Raumteile in 100, von 180 bis 180° C. 23,3 Raumteile, von 180 bis 200° C. 20,6 Raumteile, von 200 bis 240° C. 16,5 Raumteile, von 240 bis 260° C. 12,5 Raumteile, von 260 bis 300° C. 7,5 Raumteile in 100 dünniger Kolbenrückstand 19,5 Raumteile in 100. In Weingeist unlöslich. Die Ware selbst und die einzelnen Fraktionen waren in Weingeist löslich, von 210° C. an schwer siedend. Die Polarisationen ergaben bei der Ware ab bei 6,5° links bei der fraktionierten zuerst schwache Rechtsdrehung dann Linksdrehung. Zur Gelbfärbung von 0,5 ccm der Ware war 1 ccm Bromlösung erforderlich. Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure trat erst nach Erwärmung eine geringe Reaktion ein. Hiernach liegt ein chemisch nur nicht unbedeutendgemischtes Mineralöl (Kohlenwasserstoffen des Mineralöles) mit organischen Kohlenwasserstoffen vor, welche im Mineralöl überwiegen und als stark reinigende Bestandteile geeignet Verbesserung des Absatzes 3 des Warenverzeichnisses für die Behandlung der Gemische bestimmend ist. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Ziffer 4b Herstellungsland ist Frankreich. Die Richtigkeit der Auskunft ist durch eine von der Kaiserlich Technische Prüfungsstelle vorgenommene Nachuntersuchung bestätigt worden.

Tarifnummer 239 Asphaltbitumen Asphaltgoudron oder Destillationsgoudron. Zollsatz 10 M. vertragsmäßig 6 M. für einen Doppelzentner. Die als Asphaltbitumen Asphaltgoudron oder Destillationsgoudron bezeichnete Ware ist eine feste (nicht halbfeste), pechartige glänzende, schwarzbraune Masse. Die chemische Untersuchung ergab 0,1% pCt. Mineralbestandteile, 23,26 pCt. in Äther unlösliche Bestandteile (Kohlenstoff), 16,64 pCt. in Äther lösliche Bestandteile (Kohlenwasserstoffe). Harz, Fett und Harzsäuren sind in der Ware nicht enthalten. In Wasser von 100° C. schmilzt sie nicht. Durch 24 stündigen Weingeist werden nur 5,6 pCt. harzige Erzeugnisse ausgezogen, die säurefrei waren. Bei der trockenen Destillation wurden bei einem Hitze von mehr als 400° C. 37% flüssigen Destillate gewonnen. In Wasser von 15° C. sinkt die Ware nicht unter. Nach dem Gutachten des Amtschemikers läßt der erhebliche Gehalt an Kohlenstoff darauf schließen, daß sie durch starkes Erhitzen hergestellt worden ist, wobei die teilweise Verkohlung eingetreten ist. Die Ware heißt entgegen der Angabe der Fragestellers ihr direktes Naturerzeugnis das sie bei einem durch Abdestillieren leichter flüssiger Anteile aus Mineralöle entstanden. Die Ware ist als pechartiger, im Wasser nicht unterscheidender Rückstand aus der Destillation der Mineralöle zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Rückstände" Ziffer 3a und Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1a in Verbindung mit Teil III 7b der Anleitung für die Zollabfertigung. Verwendungszweck Herstellung von Asphaltmastix oder ähnlichen Erzeugnissen. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 240 Wasserhaltiges Mineralöl Zollsatz 12 M., vertragsmäßig 7,50 M. für einen Doppelzentner Rohgewicht. Nach der vorgenommenen chemischen Untersuchung ist die Ware ein hochsiedendes Mineralöl, welchem etwa 7,5—8 pCt. stark schwefelhaltige Alkalisalze organischer Säuren zugesetzt sind. Diese stoffen sich weder als harzartig noch als Harzseifen her, hörten vielmehr durch Neutralisation stark sulfurierter Abfallerzeugnisse der Mineralölverarbeitung gewonnen sein. Wegen des Gehalts an verseiften organischen Säuren ist die Ware als Schmiermittel im Tarifnummer 240 zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schmiermittel" Ziffer 2. Die Ware soll zum Schmieren von Maschinenteilen Verwendung finden. Herstellungsland ist Österreich-Ungarn.

Tarifnummer 157 Imprägniertes gefärbtes baumwollenes Gewebe. Zollsatz 140 Mk. für einen Doppelzentner. Das als wasserdicht bezeichnete Stoffmuster ist ein in Körperbindung hergestelltes baumwollenes Gewebe, das nach dem sogen. Millerschen Verfahren durch Einwirkung eines chemischen Stoffes ähnlich wasserabstoßend gemacht ist, ohne dadurch seine Porosität zu verlieren. Das äußere Aussehen der Probe ist durch die Imprägnierung nicht geändert worden. Hält man sie gegen das Licht, so scheint dieses an den Bindungsstellen durch. Bei ihr nach den Vorschriften des Anmerkung zu 7b des Stichworts „Gewebe" im Warenverzeichnisse vorgenommenen Prüfung auf Wasserdichtigkeit blieb die Probe zwei Tage als 5 Stunden wasserdicht, bis zu Verreiben einer Wassertropfens auf dem Gewebe schlägt dieser jedoch, wenn man ein gewisse leicht mit dem Finger auf die angefeuchtete Stelle klopft, entzwei durch. Als wasserdicht im Sinne der Tarifnummer 505 kann das Gewebe deshalb unbedenklich nicht angesehen werden. Sein Gewicht auf einen Quadratmeter Gewebefläche beträgt 2,5 Gramm. Die Probe ist gefärbt, sie enthält in der Kette und dem Schuß zusammen auf 5 mm im Gewirkt 46 Fäden. Gewebe dieser Art sind als nicht besonders genannte gefärbte dichte baumwollene Kleiderstoffe im Gewichte von über 50 Gramm auf einen Quadratmeter Gewebefläche mit mehr als 11 Fäden in der Kette und dem Schuß zusammen auf 5 mm im Gewirkt zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 3b 7. Die Ware soll zur Anfertigung von Regenmänteln Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 455 Einseitig glatte Zellulosepapiere nach Einschlagpapiere. Zollsatz 10 Mk. vertragsmäßig 8 Mk. für einen Doppelzentner. Die vorgelegten 7 Proben sind nach unserer Gutachten aus Kraftpapier, Chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsamt als in Kartenform aus Zellstoff hergestellt, einseitig geglättet, gelblich und mit einer Ausnahme (weißlich-grau) in der Masse bläulich und rötlich gefärbt. Die Papiere eignen sich nach dem Gutachten Sachverständiger zur Verwendung als Druck-, Schreib-, Löschpapier und Zeichenpapier nicht, ebenso werden sie feuchtigkeitsdicht nicht zur Herstellung von Briefumschlägen verwendet, letztere von Beschaffenheit der vorgelegten Proben kann deshalb als nicht unter der Tarifnummer 454 laufendes Postpapier zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Papier" Ziffer 3 und Anmerkung zu 2 und 3. Die letzteren zählen als Einschlagpapiere oder zur Herstellung von Kopierpapier verwendet werden.

Tarifnummer 97 Cellulid. Zollfrei. Die Ware stellt sich als eine gelblichbraune gallertartige Masse mit eigenartigem Geruche dar. Sie besteht nach dem Gutachten des Chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsamtes in Karlsruhe aus 2,5 pCt. haltenden Auflösung von Tannin (Gerbstoff) in wässrigem Kampfer, welchem (Tragasol) mit einem zur Hauptbestandteil geringen Zusatz von Kresol. Der Hauptbestandteil der Ware, das Tragasol, in seiner amtlichen Beschaffenheit nach dem Kirschgummi Tragantgummi und Bassoragummi ähnlichstellen. Die Ware ist deshalb wie diese nach der Tarifnummer 47 zollfrei zu belassen.

Digitized by Google

Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gummi" Ziffer 1. Die Ware soll nur Appreturen von Papier und Textilwaren Verwendung finden. Herstellungsland ist England. Die von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle angenommene Nachuntersuchung einer Probe Cuticoid hat ergeben, daß Stärke, Dextrin und Leim in ihr nicht vorhanden sind, daß sie vielmehr bei einem Wassergehalt von 95,4 pCt. in der Hauptsache Pflanzenschleim und daneben Spuren von Eiweiß und geringe Mengen Tannin enthält. Deshalb bestehen gegen die Zuweisung der Ware zur Tarifnummer 97 keine Bedenken.

Tarifnummer 224. Kieselgur (Infusorienerde). Zollfrei. Die als Kieselgurerde bezeichnete Ware ist ein feinen (mehlförmigen) trockenen Pulver von gelblich Farbe. Die nur aus anorganischen Stoffen bestehende 12,7 pCt. Wasser enthaltende Probe ist in Säuren wenig löslich. Der in Säuren lösliche Anteil besteht überwiegend aus Eisen. Mit dem Mikroskop wird die für Kieselgur charakteristische Diatomeen deutlich erkennbar. Die Angabe des Lieferers, daß die Ware in gegrabenen Infusorienerde besteht, welche einem Witterungsprozeß unterworfen und hierauf gepulvert worden ist, erscheint glaubwürdig. Durch zum Sachverständigen ist bestätigt worden, daß reine, nicht kalzinierte und nicht geschlämmte Kieselgurerde (Infusorienerde) vorliegt. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kieselgur" Absatz 1. Verwendungszweck: Herstellung eines Wärmeschutzmittels für Dampfkessel nach Vermischung mit Asbestfasern, Leim, Mehl, Korkspänen usw. Herstellungsland ist Dänemark.

Tarifnummer 90. Kautschukplatten (Para Rubber). Zollfrei. Die braune elastische Ware besteht nach Sachverständigengutachten aus gereinigtem Kautschuk. Sie geht in tellerförmigen dünnen Scheiben aus etwa 22 cm Durchmesser mit unregelmäßigem welligem Rande ein. Die Sache Tellerform um die Ware dadurch erhalten, daß der wässrige Milchsaft der Bäume aus denen ein Kautschuk gewonnen, in Tontellern aufgefangen und diese zwischen Walzen das Wasser ausgepreßt ist. Auf den Scheiben sind die Namen der Pflanzung und Unterscheidungsziffern undeutlich eingepreßt. Die Ware ist nach der Tarifnummer 98 zollfrei zu behandeln. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kautschuk" Ziffer 1. Die Ware soll zur Herstellung von Gummiwaren Verwendung finden. Herstellungsland ist Ceylon.

Tarifnummern 178, 179. Wasserstoffhaltiges Dal oder Salinaöl in Fässern. Zollsatz 275 Mk. für einen Doppelzentner, in anderen Behältnissen Zollsatz 350 Mk. für einen Doppelzentner. Eine klare rotbraune Flüssigkeit welche nach der Angabe des Fragestellers beim Zusatz von Weingeist aus den Untersuchungen der Vaseline reinigung gewonnen ist und als sogenanntes wasserstoffhaltiges Schmiöl beim Betriebe von Bohr- und Metallschneidemaschinen dienen soll. Die chemische Untersuchung hat ergeben, daß die Ware unter anderem 33 Prozent Mineralöl, 20,5 Prozent Naphthensäuren und 4,5 Prozent Weingeist enthält und als ein Gemisch aus Naphthensäuren oder naphtenisierten Naphtensäuren mit Mineralöl aufzufassen ist, welches in Wasser gelöst ist und zum Zwecke der Klärung bei der Zubereitung eines Zusatz von Weingeist mitnimmt hat. Es handelt sich also um ein nicht besonders genanntes Chemisch, das wegen des Weingeistgehaltes wie Branntwein zu verzollen ist. Amtliches Warenverzeichnis Vorbemerkung 9 Absatz 2 und Stichwort „Branntwein" Ziffer 1 d und 2. Herstellungsland: Freihafen Hamburg.

Tarifnummer 280. Sodawaschpulver. Zollsatz 2,50 Mk. für einen Doppelzentner. Reingewicht nebst der Inneren Angabe ins Salz. Ein grobes, hartes Pulver von unregelmäßiger Korngröße und stumpfer braunen Farbe, das in der Hauptsache aus Kochsalz, wasserhaltigem Natron und Kaliumpermanganat besteht und offenbar aus einer gemeinschaftlichen wässrigen Lösung der einzelnen Bestandteile durch Eindampfen gewonnen ist. Die Ware ist das mechanischen Reinigungsmittel im Sinne der Vorbemerkung 9 Absatz 1 des Warenverzeichnisses gleichzustellen, wobei von den für die Zollbehandlung in Betracht kommenden Bestandteilen das in überwiegender Menge vorhandene Kochsalz als das am höchsten belegte Bestandteil die anzuwendende Tarifnummer zu bestimmen hat, weil für das Erzeugnis es wird eine besondere Tarifvorschrift nicht bestehen, auch eine etwaige mechanische Abtrennung der Bestandteile untunlich wäre. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Salz" Absatz 1. Verwendungszweck: Schutz von Holz gegen Fäulnis. Herstellungsland ist Dänemark.

Tarifnummer 343. Schellackfirnis. Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware ist von dickflüssiger Beschaffenheit und weißlich grauer Farbe. Der Geruch ist harzig. Nach einem Gutachten der Kaiserlich-Technischen Prüfungsstelle kennzeichnet sich die Ware als ein mit Harzöl versetzter Terpentin. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Lacke" Ziffer 1. Die Ware soll zur Herstellung von Siegelrind Verwendung finden. Herstellungsland ist Portugal.

Tarifnummer 403. Zellhornplatten (Schildpattnachahmung). Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner. Das Muster besteht aus einer Zellhornplatte die rind als Schildpattnachahmung darstellt. Die eine Fläche ist rot und ist ordnen mit Bronzefaced bestrichen. Die Ware soll zu Messerheften verarbeitet werden. Der Bronzestreifen hat den Zweck das Durchscheinen des Nieten zu verhindern. Durch das Überstreichen mit Bronzelack ist die Oberfläche bearbeitet (veredelt) worden. Das Muster ist deshalb als Zellhornplatte mit bearbeiteter Oberfläche (Schildpattnachahmung) zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schildpatt" Absatz 1 und Anmerkung. Herstellungsland ist Frankreich. Als Bearbeitungsweisen für Platten aus Schildpatt und Nachahmungen davon sind in der Nummer 663 des Tarifes nur Schleifen und Polieren, nicht aber das Bronzieren genannt. Indessen mit Rücksicht darauf daß die letztere Bearbeitungsweise zweifellos über das Schleifen und Polieren nicht hinausgeht erscheint es angemessen die dreiseitigen Platten den geschliffenen und polierten Platten tariflich gleichzustellen.

Tarifnummer 605. Zellhornplatten (Perlmutternachahmung). Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner. Es sind zwei Musterabschnitte von Zellhornplatten vorgelegt, die eine perlmutterähnliche Musterung mit flimmernden Farben zeigen und den dem echten Perlmutter eigenen silbergrauen Ton aufweisen, und zwar das eine Muster mit grünlichem Schimmer, das andere Muster mit rötlichem Schimmer. Nach dem Gutachten eines Sachverständigen sind die Muster auf beiden Seiten poliert. Beide Muster sind deshalb als polierte Platten aus Zellhorn, die sich als Perlmutternachahmungen darstellen, zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Perlmutter" Ziffer 2 und Anmerkung. Die Ware soll zur Herstellung von Messerheften, Bilderrahmen und dergleichen Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 605. Zellhornplatten (Perlmutternachahmung). Zollsatz 250 Mk. vertragsmäßig 225 Mk. für einen Doppelzentner. Die Muster besteht aus einer leicht gebogenen Zellhornplatte die sich als Perlmutternachahmung darstellt. Auf der Innenseite der dritte ist über die ganze Fläche eine zweite dünne Zellhornplatte aus bläulich-weißer durchsichtigkeit. Die Ware soll zu Messerheften verarbeitet werden. Dabei soll die dunne, bläulich-weiße Zellhornschicht ein Zweck hat den Messergriff aufzulegen zu werden und das Durchscheinen der Nieten zu verhindern. Die beiden Flächen der Platte sind poliert. Es sollen aber auch Platten mit rauhen Flächen eingeführt werden. Durch das Zusammenkleben der beiden verschiedenartigen Schichten wird die Platte zu einer Ware teilweise aus Perlmutternachahmung. Für die Zollbehandlung ist es daher gleichgültig, ob die Flächen roh oder poliert sind. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Perlmutterwaren" Ziffer 2 und Stichwort „Perlmutter" Anmerkung. Herstellungsland ist Frankreich.

Zolltarif 655. Linoleumpapier in Rollen. Zollsatz 10 Mk. vertragsmäßig 3 Mk. für einen Doppelzentner. Das als Linoleumpapier bezeichnete Papier ist ein ungefärbtes, nicht bestrichenes, nicht bedrucktes auf beiden Seiten strohfarbenes Papier im Gewicht von etwa 250 Gramm auf den Quadratmeter das zum geringeren Teil aus mechanisch bereitetem Holzstoff besteht. Es soll in großen 200 bis 400 Meter langen Rollen in der Breite von 10 bis 12 Zentimeter eingeführt werden. Zur Verwendung als Druck-, Schreib-, Lösch- oder Zeichenpapier insbesondere zur Herstellung von bedruckten oder gemalten Tapeten oder Tapetenborten, ist es seiner graubraunen Aussehens und seiner Steifheit und Brüchigkeit wegen nicht geeignet. Es soll einzelne bei der Herstellung von Linoleumtapeten (als Unterlage für die aufzuwalzende Masse) dienen. Ohne Rücksicht auf seinen Verwendungszweck ist es als Pappepapier nach der Tarifnummer 655 mit 10 Mk. vertragsmäßig 3 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Die 20 Zentimeter und darunter breiten Rollen unterliegen diesem Zollsatze jedoch nur dann, wenn ihre Verwendung zu dem angegebenen Zwecke nachgewiesen wird, andernfalls sind sie als Papierware nach der Tarifnummer 474 zum Satze von 15 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Papier" Ziffer 3, Anmerkung zu 2, Anmerkung zu 3 und 3 und allgemeine Anmerkung, Stichwort „Papier- und Pappware" Ziffer 1 und 3. Herstellungsland ist Österreich. J. B.

Altes Linoleum auf der Eisenbahn. Die großherzogliche Eisenbahndirektion Oldenburg hat bei der ständigen Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen einen Antrag auf billiger Verfrachtung von altem Linoleum gestellt. In den Güterklassifikationen deutscher Eisenbahngütertarife Teil I ist der Artikel „Linoleumabfälle" bisher nicht vorgesehen. Linoleumabfälle sind Abfälle, welche a) bei der Fabrikation des Linoleums d) beim Verlegen des fertigen Fabrikats, c) bei Erneuerung des Linoleumbelags durch Entfernung des alten Materials entstehen. Die Abfälle zu a) sind Streifen, die beim Beschneiden des Linoleumbahnen von ihrem Abgang aus der Fabrik entstehen. Sie dienen für die Beförderung mit der Eisenbahn kaum in Frage da sie in der Fabrik wieder verarbeitet werden. Die Abfälle zu d) sind vorgeschnittene Ausschnitte aus neuem Linoleum aus geringen Abmessungen, daß sie zu dem Zweck, zu dem Linoleum verwendet wird, nicht mehr gebraucht werden können. Die Abfälle zu c) bestehen aus abgenutztem Altmaterial in mehr oder weniger großen Abrissen, die zum Belegen von Fußböden oder dergl. chen ebenfalls nicht mehr verwendet werden können. Die Abfälle zu d) und c) werden in großen Betrieben (namentlich Werften) in großer Menge gesammelt und an die Fabriken gegen geringe Vergütung zurückgeliefert um dort bei der Herstellung des Linoleums wieder Verwendung zu finden. Die einzelnen Stücke werden in der Fabrik durch Hand aus der Jutenunterlage und — sofern es sich um Altmaterial handelt — von den anhaftenden Klebestoffen und Schmutz befreit. Die verbleibende Korkmasse wird anderen in ähnlicher Weise wie das eigentliche Material (für die Fabrikation der Korkabfall) auf zweckmäßigen Wege zerrieben und mit dem neuen Material vermengt, wieder zur Linoleumfabrikation verwendet. Beim Eingang des Abfalls muß ein großer Teil, weil völlig abgenutzt oder mit Fremdstoffen (Hitz, Kalke und dgl.) durchsetzt, als nicht mehr verwendbar ausgesetzt werden. Die Abfälle haben nur geringen Wert. Dieser richtet sich nach der Verarbeitung annähernd die Höhe des neuen Korkmehls. Korkmehl tarifiert ebenso wie Korkabfall nach Spezial

Digitized by Google

tarif III. Es wird deshalb beantragt, die Artikel „Linoleum alten abgenutzten und Linoleumabfälle" (Schnitzel zu neuem Linoleum) gleich wie Korkabfälle etc. in den Spezialtarif III aufzunehmen. Da der Artikel Linoleumabfälle dessen wirtschaftliche Weiterverwertung vielfach wegen des Höhe der bisherigen Frachtsätze nicht lohnend war, können die Ausführungen der großherzoglichen Eisenbahndirektion Oldenburg, welche die Notwendigkeit einer Verbilligung der Frachtsätze für Linoleumabfälle klarlegen, daher nur unterstützt und die Einbeziehung dieses Artikels in den Spezialtarif III nur empfohlen werden. Bedermann.

Der neue Frachtnachlaß bei Ausnutzung des Ladegewichts, welcher mit dem 1. Oktober d. J. in Kraft getreten ist, wird den Verkehrsvereinbarungen, welche hierüber informiert sind, wesentliche Vorteile bringen. Nach der neuen Verordnung wird bei Verwendung von Wagen mit diesem Ladegewichte von 10 Tonnen und darüber, im Falle der Ausnutzung des Ladegewichtes oder der Frachtzahlung hierfür die tarifmäßige Fracht um folgende Beträge ermäßigt: Für die Wagen mit einem Ladegewicht von 5 bis 19,9 Tonnen 1 Mark auf eine Entfernung bis 24 km, 2 Mark auf eine Entfernung bis 42 km und 3 Mark auf eine Entfernung von 63 km und mehr. Und für einen Wagen mit einem Ladegewicht von 20 Tonnen und mehr auf eine Entfernung bis 24 km 1,40 Mark, auf eine Entfernung von 52 km 2,70 Mark und auf eine Entfernung von 63 km und mehr 4 Mark. Der Frachtnachlaß gilt nur für Sendungen, die auf der Versandstation mit Landfuhrwerk oder Schiff, mit Eisenbahnen oder Privatanschlußbahnen auch zu Lagerplätzen angefahren werden. Der Frachtnachlaß wird nicht gewährt für Sendungen, welche zu einem Ausnahmetarif abgefertigt werden, in welchem die Frachtberechnung aus dem Ladegewicht der gestellten Wagen gebunden ist oder die Gewährung des Nachlasses ausdrücklich ausgeschlossen ist, wenn jedoch die Berechnung zu einem nicht ordentlichen Tarifklasse oder einem anderen Ausnahmetarif, in welchem die Frachtberechnung nicht an das Ladegewicht der gestellten Wagen gebunden ist, unter Berücksichtigung des Frachtnachlasses eine niedrigere Fracht ergibt, wird diese berechnet; weiter für Sendungen von und nach den Eisenbahnen, die diesen Bestimmungen nicht beigetreten sind. Bei Sendungen, die zunächst nach dem Umschlagungsort abgefertigt werden, wird der Frachtnachlaß nicht bei der ersten Abfertigung, sondern erst von der Umschlagungsstation aus gewährt. Für Sendungen, für welche nach den allgemeinen Tarifvorschriften der Frachtberechnung ein erhöhtes Gewicht zugrunde gelegt wird, wird das Gewichtszuschlag nach dem Ladegewicht berechnet, wenn diese Berechnung unter Berücksichtigung der Frachtnachlasses sich billiger stellt, als die für das erhöhte wirkliche Gewicht ohne Frachtnachlaß. Bei Sendungen, für welche die Fracht zu einem gekürzten Frachtsatz zu berechnen ist, wird die so ermittelte Fracht um die entsprechenden Beträge ermäßigt. Bei Schienen oder Kuppelwagenpassen wird der Frachtnachlaß für jeden Wagen besonders berechnet. Inwieweit im Verkehr der schmalspurigen Nebenbahnen der Frachtnachlaß gewährt wird, wird noch besonders bestimmt werden.

Erläuternd ist zu dem Vorstehenden noch folgendes zu bemerken: Durch Gewährung des Nachlasses soll die Ausnutzung der Wagen von 15 und mehr Tonnen Ladegewicht gefördert werden. Der Nachlaß wird auch bei Frachtzahlung für das Ladegewicht gewährt. Stellt sich z. B. bei Versendung von 14 500 kg in einem Wagen von 15 Tonnen die Berechnung für 14 500 kg ohne Nachlaß teuerer als für 11 000 mit Nachlaß, so wird immer Berechnung angewendet. Als angestellt gilt der Wagen mit einem Ladegewicht von 15 Tonnen auch dann, wenn z. B. für 14 000 kg die Fracht nach Spezialtarif I) und für 1000 kg die Stückgutfracht berechnet wird. Maßgebend ist in allen Fällen das gestellte nicht der bestellte Ladegewicht. Der Nachlaß wird gewährt bei Verwendung von Wagen aller Art, auch Privatgüterwagen und von ausländischen Wagen, die auf Stationen der diesen Bestimmungen beigetretenen Bahnen gestellt werden. Der Nachlaß, der nicht von dem Frachtsatz, sondern von der ausgerechneten Fracht zu kürzen ist, ist in drei Entfernungsstufen gestaffelt. Um beim Uebergang von einer Staffel zu anderen zu vermeiden, daß die Fracht für eine längere Entfernung sich höher stellt als die für eine weitere Entfernung, ein Fall, der sich vorkommen kann, wenn für die längere und weitere Entfernung das gleiche Frachtsatz gilt, ist vorgeschrieben, daß in diesem Fall die ermäßigte Fracht für die weitere Entfernung auch für die längere Entfernung berechnet wird. Bahnhofsfracht und Uebergangsgebühren werden nicht vor der Nachlaß gekürzt. Der Frachtnachlaß wird gewährt bei allen ordentlichen Tarifklassen und bei Ausnahmetarifen, die nicht an die Ausnutzung des Ladegewichtes gebunden sind (soweit einzelne nicht ausdrücklich ausgeschlossen sind), dagegen nicht gewährt bei Ausnahmetarifen, die an die Ausnutzung des Ladegewichtes gebunden sind. Soweit ein gebundener Ausnahmetarif auf niedrige Entfernungen keine Frachtsätze enthält, ist die Fracht aus ordentlichen Tarifklasse mit Nachlaß zu berechnen. Stellt sich, was gleichfalls nur bei niedrigen Entfernungen eintreten kann, die Berechnung aus gebundenen Ausnahmetarif ohne Nachlaß teuerer als die aus ordentlichen Tarifklasse mit Nachlaß, so wird letztere Berechnung angewendet. Ebenso ist in den seltenen Fällen zu verfahren, wo für derselben Gut zugleich ein gebundener und ein nicht gebundener Ausnahmetarif in Betracht kommen. Der Mitwirkung sind alle deutschen Staatsbahnen und die Reichseisenbahnen beigetreten. Bedermann.

Billiger Alkohol für Kunstseide. Die Kunstseiden-Fabrikationsinteressenten haben mit der Spirituszentrale in Berlin für die kommende Spirituskampagne 1912—13 die Preise für Industriespiritus nunmehr so vereinbaren können, daß die Durchschnittspreise nur ganz unwesentlich höher sein werden als die im Auslande gezahlten. Dieses nach längeren Verhandlungen erzielte wertvolle Entgegenkommen der Spirituszentrale sichert der Kunstseidenindustrie in Deutschland einen erfolgreichen Fortbestand. Seit Anbeginn hat die Kunstseidenfabrikation und dann Nitrocellulose die zurzeit ihre deutschen Zentren in Frankfurt a. M., Jülich und Pirna i. V. hat infolge der hohen Spirituspreise gegenüber den in dieser Beziehung erheblich günstiger gestellten Konkurrenz des Auslandes nicht nicht aufkommen können. Die Versuche, die einheimische Kunstseidenindustrie durch Vergütungen auf die Spirituspreise lebens- und konkurrenzfähiger zu gestalten, reichen schon einige Jahre zurück. Doch ist es vor darum irgend ein erwähnenswerter Erfolg in der erwähnten Richtung nicht zu verzeichnen gewesen. Die erneuten Verhandlungen in den Spirituspreise datieren vom Anfange des Frühjahres 1912. Auf dem Wege über die Plauener Handelskammer erfuhr dieses der sächsische Ministerium der Finanzen von der Notlage der Kunstseidenindustrie. Eine Verhandlung im Reichsschatzamt, an der die beauftragten Vertreter der sächsischen und preußischen Regierung teilnahmen, war die erste Folge des lebhaften Interesses, der die sächsische Regierung dem notleidenden Industriezweige zuwandte. Die Regierungsvertreter überzeugten sich weiter von dem Werte der Kunstseidenprodukte und von der dauernden Bedeutung dieser Industrie für die deutsche Volkswirtschaft. Im Verfolg des energischen Vorstellungen der sächsischen Regierung suchte man nunmehr nach geeigneten Maßnahmen, um die Schwierigkeiten, mit denen die Kunstseidenfabriken zu kämpfen hatten, zu beheben oder doch wesentlich zu vermindern. Von einiger Bedeutung für die Förderung der Bemühungen war die im allgemeinen günstige 1912er Kartoffelernte in Deutschland. Die nunmehrigen Verhandlungen mit der Spirituszentrale von diesen Entgegenkommen die Zukunft der Kunstseidenindustrie abhing, ist das von den beteiligten Kreisen dankbar begrüßte Ergebnis mehrfacher Sprechungen, die zwischen den sächsischen und den preußischen Regierungsvertretern und den Kunstseide Fabrikationsinteressenten einerseits und der Spirituszentrale andererseits in Berlin im Laufe der Sommers stattfanden. Bei diesen Verhandlungen setzten sich namentlich die Vertreter der sächsischen Regierung als einer sehr tiefgründigen Sachkenntnis für die in ihrer Existenz bedrohte Industrie, die ja für Sachsen noch besonders Bedeutung hat ein. (Leips. Neueste Nachr.)

Textilose. (Jute Esseten.) Wie schon mitgeteilt, hat eine deutsche Finanzgruppe, welcher der Fürst von Pless, Fürst Hansdel von Donnersmarck und d. von Schlesischen Feld angehören, ein belgisches Patent erworben, das sich auf ein Verfahren bezieht, Baumwollenabfälle auf Papierzeug (Zellulosepapier) zu fixieren, der so mit Baumwollenabfällen in seiner Oberfläche oder in Zwischenlagen verbundene Papierstoff wird sodann verwebt. Das Konsortium hat in Deutschland die Organisation Textilose G. m. b. H. gegründet, neuerdings verlautet, daß die Deutsche Jute Konzession daselbst die dem deutschen Textilose-Konzern gehörigen Patente zu erwerben. Auch im Auslande haben unter der Angide der betreffenden Jute-Kartels Gesellschaften für die Ausnützung der Patente errichtet werden. In Kanada sollen zwei Fabriken, die sich mit der Verwertung desselben Patentes befassen, gebaut werden. Eine österreichische Textilose-Fabrik wird unter der Angide der österreichischen Jute-Kartels arbeiten. Mit Hilfe belgischen und französischen Kapitals sich in Belgien eine schon bestehende Textilfabrik die Ausbeutung des neuen Patentes übernehmen und ihren Absatz auch in Holland suchen. Das belgische Etablissement wird versuchen, nicht nur Gewebe für Säcke, sondern auch andere Stoffe aus dem neuen Material herzustellen. In Frankreich und zwar in Rethel wird auf gleichfalls eine Fabrik mit der Herstellung des neuen Jute-Ersatzstoffes befassen.

Rückgang der Kautschukproduktion. Kaum die Produktion des Welthandels hat in den nächsten Jahren eine so rasche und umfangreiche Vermehrung der Erzeugnisse zu gewärtigen wie der Kautschuk. Noch vor ungefähr 30 Jahren war Plantagenkautschuk fast unbekannt, man war lediglich auf den wildwachsenden Kautschuk angewiesen, der in den Hauptsache aus Südamerika stammte. Langsam und allgemein ging man erst im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts dazu über, Kautschuk plantagenmäßig anzubauen, und diesen Anbau hat namentlich in Südasien (vor allem in den malayischen Inseln und in Ceylon) eine außerordentliche Ausdehnung erfahren. Wie rasch die Produktion von Plantagenkautschuk infolge der Hinzutretens der Plantagenkautschuke in den letzten Jahren bereits zugenommen hat, zeigt folgende Tabelle:

1906/07	58 371	1909/10	76 026
1907/08	62 374	1910/11	79 300
1908/09	71 089	1911/12	93 000

Im Jahre 1910/11 befanden sich unter obigen Mengen schon 16 000 t Plantagenkautschuk, der Rest setzte sich aus wildem Kautschuk zusammen. In Fachkreisen rechnet man damit, daß im Jahre 1913 die Produktion von Plantagenkautschuk 20 000 t betragen wird, und man schätzt die Menge, die aus den Plantagen im Jahre 1917 geliefert werden dürften, auf ca. 70 000 bis 75 000 t. Da nun die Produktion von Wildkautschuk voraussichtlich keine Abnahme erfahren wird, so sind in wenigen Jahren Kautschukmengen zu erwarten, die die jetzigen Quantitäten weit übersteigen. Daß der Kautschuk Dure zu den heutigen Preisen aufnehmen wird, betrachtet

Google

man in Fachkreisen [illegible] ausgeschlossen. Bis jetzt hat der Konsum [illegible] Kunstschuh sich in der Regel jährlich um [illegible] erhöht. Man nimmt nun allerdings [illegible] daß, wenn in Zukunft niedrigere Preise eintreten werden, der Konsum wird in [illegible] Tempo vermehrt können. Legt man [illegible] mehr Veranlassung von [illegible] berechnen letzten Jahre [illegible] niedrigen Kunstschuhpreise den Konsum im Gegensatz zum Jahre vorher viel rascher gestiegen ist als die Produktion. Nach der Statistik der Firma Hamburg Louis & Kuhn in London stieg im letzten Jahre der Verbrauch an Kautschuk von 71 000 auf 99 364 t, während man beispielsweise in der Zeit von 1908/09 auf 1909/10 nur noch 1989 auf 70 021 gewichen war. Im Zusammenhang damit sind dann auch die Weltbestände von 12 013 am 1. 7. 1911 auf 10 181 am 1. 7. 1912 zurückgegangen. Die Zunahme des Verbrauchs im letzten Jahre ist ganz außerordentlich groß und ein Teil, wie oben erwähnt, ist in großem Teil auf den gegenüber dem Vorjahre [illegible] Preisrückgang zurückzuführen. Es betrugen [illegible] Preise

	Höchstpreis	Niedrigstpreis
	Pence für das Pfund	
1907/08	[illegible]	[illegible] 9 d
1908/09	[illegible]	[illegible] 11 d
1909/10	12 s 6 d	[illegible] 3 d
1910/11	14 sh — d	[illegible] 11 d
1911/12	5 s 3 d	[illegible] 3 d

Diese Gegenüberstellung zeigt, daß die Preise von dem Hochstande des Jahres 1909/10 weitaus tiefer sind, daß man über das Niveau, das ein während der Krisis [illegible] nicht wieder erreicht haben.

(Nord. Bad. Tgbl.)

Technische Notizen.

Verwendung von Kunstseide. In Krefeld wurden im Jahre 1909 verarbeitet 9000 kg Kunstseide, im Jahre 1910 schon 32 000 kg und 1911 etwa 200 000 kg; vor allem hat die Krawattenstoffindustrie sich den Artikel [illegible] gemacht und zu [illegible] Kette Einschlag aus Kunstseide [illegible], die [illegible] Wasch- [illegible] im Stück gesehen [illegible] und durch den dunklen Geruch und die Straffheit den Kunstseidenfäden wirkungsvoll im Auge und voll im Griff. Bei Verarbeiten der Stoffe in [illegible] Krawatten hat sich jedoch der Mißstand herausgestellt, daß sich die Kettfäden auf den blanken Kunstseidenfäden sehr leicht hin und her [illegible], besonders wenn die Bindung nicht [illegible] gewählt ist. Da die Stoffe häufig zu ziemlich dünnen Tüchern verlegt werden müssen, kommt die Ware [illegible] leicht und stark aus, so daß das [illegible] Teile oft wesentlich an Größe verloren haben, ehe die Krawatte fertig sie in die Hand bekommt. Beim [illegible] Umkleiden [illegible] die Fäden und endlich beim Zusammenfallen mit dem Füllstoff [illegible] sich die Kettfäden [illegible] aus den Schußfäden auf und was [illegible] ist, die Nähte springen aus, die Kunstseidenfäden strecken sich und stehen wie Borsten neben der Naht durch. Natürlich sind derartige Stücke für den Krawattenhersteller wertlos.

Schildpattartige Färbungen auf Horn. Für die Schildpattimitation kann Horn ganz oder halb transparentes Horn verwendet werden, um das durchschimmernde Gelb des echten Materials zu erreichen. Für die Imitation sind verschiedene Verfahren bekannt, bei deren Ausführung die Naturtreue nur durch Geschicklichkeit des Arbeitenden abhängig ist. 1. Man bringt Horn [illegible] Platten, Scheiben oder überhaupt in eine Lösung von und trägt in dieser einen Teig auf aus 4 Teilen frischgebranntem Kalk und 1 Teil Silberglätte mit Seifenlauge angemacht. Das Horn darf nur [illegible] jenen Stellen, welche gefärbt werden sollen, mit dieser Masse bestrichen werden und bleibt dieselbe so lange auf denselben liegen, bis ein vollkommen trocken geworden ist. Dann bürstet man die Masse ab und das Horn erscheint bald undurchsichtig, bald hell, so daß [illegible] dem Schildpatt ähnlich nahe kommt. Noch schöner hält die Arbeit aus, wenn man durchscheinende Teile mit anbringt, welcher Zweck erreicht wird, indem man mit dem Teig einen indifferenten Körper etwa Kreide mischt, um die Wirkung abzuschwächen und diese Masse dann auf das Horn an denjenigen Stellen aufträgt. Dadurch entstehen helle Flecke, welche gehörig angebracht eine Rande die dunklen Teile der Arbeit oder heben und eine überraschende Ähnlichkeit mit dem Schildpatt hervorbringen. 2. Soll die Horn braune Flecke erhalten, so schmilzt man Bleimennige, Pottasche und Kalk untereinander, mischt sie mit Wasser zu einem Teig an und trägt diesen stellenweise auf das Horn auf. Nach etwa einer Stunde entfernt man die getrocknete Masse und es zeigen sich auf dem Horn dunkle Flecke, welche um so dunkler sind, je mehr Pottasche angewendet wird. 3. Um dem fertig gearbeiteten Horn ein schildpattartiges Aussehen zu geben, überzieht man dasselbe mit Wachs, entweder so, daß man dasselbe in flüssiges Wachs taucht und dann einzelne Stellen der Wachsschichte wieder entfernt oder daß man das Wachs mittels eines Pinsels aufträgt. Ist das Wachs erhärtet, so nimmt man mittels einer eisernen Stichel an allen jenen Stellen welche gebeizt, also die dunklen Flecke erhalten sollen, das Wachs rein hinweg und trägt auf diese Stellen eine Auflösung von metallischem Silber in Scheidewasser auf. Hier bildet sich nun eine dunkelbraunliche Färbung, während alle anderen mit Wachs bedeckten Stellen hell bleiben und wird die Imitation, einigen Geschick des Arbeiters vorausgesetzt, um so schöner je heller und reiner das Horn selbst gewesen ist. 4. Man legt geschliffenes Horn in warme, verdünnte Salpetersäure einige Minuten ein, behandelt dann mit reinem dichten Wasser, wäscht gut ab und läßt trocknen. Nun bereitet man eine Mischung von gebranntem Kalk, Eisenoxyd, Pottasche und gepulvertem Graphit zu gleichen Teilen, führt diese mit Wasser zu einem dünnen Brei an und trägt ein, wenn das Horn trocken werden soll, in einer gleichmäßigen Schicht [illegible] und [illegible] stellenweise und [illegible] auf beiden Seiten auf. Nach 1—2 Stunden je nachdem man eine hellere oder dunklere Färbung wünscht nimmt man den Brei mit einem Spatel weg, wäscht das Horn gut ab und läßt es ohne [illegible] gelassen gut trocknen. Auf diesem Verfahren gibt es noch einige andere, wie z. B. eine mit kohlensaurem hergestellte Cobaltlösung, die dem Horn eine rote Färbung gibt, durch eine mit salpetersaurem Silberoxyd hergestellte Imprägnierung wird es schwarz gefärbt, eine Lösung von salpetersaurem Quecksilber erteilt dem Horn eine braune Farbe, ebenso auch Operment in Kalkwasser gelöst. Bei der mit Hanauer erfundenen Methode sieht man von der Mitbenutzung des Horn enthaltenen Schwefels ab und führt seinen Farbstoff mit dem Material zu. Man legt das zu färbende Horn in eine Lösung von dreifachem Kalk, worin es je nach der Stärke der Lauge, dem Art des Horns und des zu behandelnden Gegenstandes 5 Minuten bis 1 Stunde liegen bleibt, wodurch man erreicht, daß es ohne viel zu Bildung der Fühlsolerfarbe [illegible]. Die Fuchsin wird nun zu geeignet eine Lösung, so daß sich die Konturen nicht verwischen, aber ohne jeder Bodenteil stellenweise eingetragen. Nachdem der Artikel bei mäßiger Temperatur soweit eingetrocknet ist, daß der bekannte bronzeartige Schimmer eintritt, wird die Oberauflösung mittels eines hölzernen Spatels weggenommen und mit Spiritus verdünnt, auch neue verwendet zu werden. Dabei läßt es sich leicht vermeiden, daß der dem Grund der Hornartikel den auch eingefärbt wird. Diese Färbung läßt sich leichtes durch mechanische Mittel am besten durch Reiben mit Schmirgelpulver und Trippel wieder entfernen. Die zuerst mit Fuchsin belegten Stellen haben, so lange sich die obersten Schichten des Hornes in halb gelöstem Zustand befinden, eine dunkelrote Färbung, die noch bei durchfallendem Licht besonders schön zeigt. Nur bei [illegible] glasklarem Horn geht die Färbung ins Violette. Die Färbung widersteht dem Licht ziemlich, [illegible] der Feuchtigkeit. 5. Die französischen Schildpattimitationen [illegible] durch lediglich rötliche Färbung vor allen anderen vorteilhaft [illegible]. A. Liebmann in Berlin hat eine mit der Erfindung des Vorhergehenden [illegible] und ist zu der Überzeugung gekommen, daß bei Flecki Ablagerungen kein reiner Schwefel [illegible] sei. Derselbe ging von dieser [illegible] aus, diesen Schwefelbrei in das Hornobjekt dadurch zu anlegen und in Bleioxyd zu überführen, daß er den nachfolgenden Färbeküchen Ammoniak hinzusetzte. Es erhielt man die reinsten roten Färbungen, sowohl durch Behandlung des gekochten Hornes mit Rotlack als auch mit Orseillebeizkochungen. Vielleicht wird der Zusatz von Ammoniak auch noch deshalb vorteilhaft, weil durch dasselbe gleichzeitig das im Horn enthaltene Fett gelöst wird. Seine Methode, so wie sie in Berlin angewendet wird, besteht wesentlich in folgender Behandlung: Das mit verdünnter Salpetersäure (3 Teile Wasser auf 1 Teil Säure bei einer Temperatur von 60—70° C) präparierte Horn wird mit gewöhnlichem aus 4 Teilen Soda, 1 Teil frischgebranntem Kalk und 1 Teil Bleiglätte bereiteten Mischung eingebeizt, man läßt die Mischung indessen nur 5—10 Minuten auf dem Horn, damit die Flecken nicht dunkel werden, sondern hellrosa werden. Hierauf spült man die Masse ab, trocknet das noch anhaftende Wasser mit einem Tuche ab und bringt man das Horn in eine kalte Färbeküche aus 4 Teilen Rotholzabkochung und 1 Teil Nitrotrilauge von 40° Bé, dann wäscht man mit Wasser und trocknet vorsichtig und poliert nach 11 bis 12 Stunden. Kann man sich Rotholzabkochung nicht verschaffen, so macht man einen Auszug aus 1 Teil Fernambukspänen in 3 Teilen Wasser durch Erhitzen zum Kochen, fügt man dem Beize neben Bleiglätte oder Mennige noch Zinksalz hinzu, so erhält man bläuliche Nuancen. Zinksalze [illegible] eisenreiche die Rotholzabkochung.

(Neue Erfindungen und Erfahrungen. Wien.)

Bindemittel für Korkmehl. Das mit einer Kautschukbindung gebrauchte Korkmehl darf erst in die Presse kommen, wenn das Verdünnungsmittel (Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl usw. dgl.) zum größten Teil verdunstet ist und die durch intensives Vermischen mit einem dünnen Kautschukklebezug umhüllten Korkteilchen nur noch schwach kleben. Die Formen selbst werden im Innern mit Glycerin eingestrichen, um die Anhäufen des gepreßten Formlinge an die Preßbacken zu verhindern. Die Zusätze gelöster Wachs oder anderer Fettstoffe dürfen nur zum Vorteil zur Härtung und besseren Haltbarkeit empfohlen werden, der Formlinge später zu vulkanisieren. Besser ist es jedoch, ein Bindemittel für Korkmehl aus einem Leim oder Kasein, welcher durch nachträgliche Behandlung mit Formaldehyd gehärtet und wasserfest gemacht wird, zu verwenden. Auch Kollodiumlösung dient als Bindemittel für Korkmehl. Ein derartiger Kunstkork ist z. B. unter dem Namen „Suberit" bekannt, welcher nach einem inzwischen erloschenen Patent hergestellt wird.

(Techn. Rundschau.)

Digitized by Google

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12d. F 33299 und 33300. Verfahren und Vorrichtung zum Filtrieren und Trennen von Kolloiden. — Dr. Walter Flemm ng, Berlin-Schöneberg. — 1. XI. 11.

29d. H. 61453. Verfahren zur Herstellung dünnflüssiger Seidenlösungen aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose unter Verwendung von Ammoniakbildungen als Schmiermittel. — Hannover Kunstseidefabrik Aktiengesellschaft, Hannover-Groß-Ahlem b. Hannover. — 12. X. 11.

29b. S. 34983. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Rohseide. Claude Marie Sautier, Le Coteau, Frankr. — 9. XI. 11.

12a. F. 27419. Verfahren zur Darstellung solcher harzartiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd. Zus. zu Anm. F. 27386. — Dr. Fritz Pollak, Berlin. — 25. IX. 11.

39d. R. 32495. Verfahren zur Herstellung eines Gummiersatzes aus Oelen und Chlorschwefel unter Mitwirkung geeigneter Hilfs- und Neutralisationsmittel. — Rubber Substitute (1910) Limited, London. — 3. IV. 11.

21a. G. 36007. Verfahren zur Erzeugung elektrisch leitender Faden-körper. — Jean Jacques Dubrandier, Boulogne s. Seine. — 7. II. 12.

22d. B. 56375. Verfahren zur Darstellung von Lacken aus Zellulosestern; Zus. zu Pat. 251311. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 23. II. 12.

Erteilungen.

2da. 241051. Verfahren und Spinnröhrchen zum Spinnen künstlicher Seide und zum Ueberziehen von natürlicher Seide und Textilfasern überhaupt, bei welchem das Fadenin die Luft austritt; Zus. z. Pat. 231027. — Bernard Lemaire, Paris. — 28. IV. 11. — Priorität aus der Anmeldung in Frankreich vom 31. VIII. 10 anerkannt.

12a. 212160. Verfahren zur Darstellung von Estern der Butter-s. Chemische Industrie auf Aktien (vormals E. Fahlberg), Berlin. — 13. I. 11.

29b. 212171. Verfahren zur Regenerierung von Natronzelluloselösungen, welche Zellulosederivate gelöst enthalten. — La Soie Artificielle Société Anonyme Française, Paris. — 10. I. 12.

29b. 252180. Verfahren zum Fällen von Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak mittels Azetaldehyd. — Compagnie Française des Applications de la Cellulose, Paris. — 21. I. 11.

39b. 252193. Verfahren zur Herstellung von glasartigen Massen. — Chemische Werke vormals Dr. Heinr. Byk, Charlottenburg. — 18. XII. 10.

26b. 241154. Verfahren zur Wiedergewinnung von Gummi aus Gummiabfall. — The Mason Artificial Wool and Engineering Co. Akten, V. St. A. — 30. XI. 11.

55b. 212321. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Zellstoff aus Holz, Stroh, Grünem Hanf usw. — Fa. D. Kassandian, Leon Brand & Edmund Tyborowski, Warschau. — 23. II. 11.

55d. 252327. Verfahren zum Bleichen von Holz aus Herstellung von Zellstoff (z. B. nach dem Sulfitverfahren) oder von Holzschliff. — Fa. D. Kassandian, Leon Brach & Edmund Tyborowski, Warschau. — 5. II.

55b. 212111. Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Stroh und anderen Faserpflanzen nach dem Natron- oder Sulfatverfahren. — Theodor Kuhnel, Neustadt i. W. — 30. IX. 10.

12a. 252499. Verfahren zur Darstellung von α-γ-Butadien und seinen Derivaten. — Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 23. V. 11.

39b. 252705. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Massen. — Chemische Fabrik Pfirsichfeld Dr. H. Nördlinger, Pfirsichfeld a. M. — 5. VII. 11.

12a. 252706. Verfahren zur Herstellung hydratisierter Zellulose-acetate. — Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld. — 30. 9. 05.

12a. 253081. Verfahren zur Darstellung von β-γ-Dimethylerythrin. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 4. X. 11.

12a. 253082. Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,1). Zus. z. Pat. 235371. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 19. 10. 11.

23a. 253211. Verfahren zum Reinigen von rohem Kienöl, Terpentinöl u. dgl. Zus. zu Pat. 239541. — Johann Sedlitzki, Dorpat, Livland. — 4. III. 12.

39b. 253377. Verfahren zur Herstellung für beliebige Verwendungszwecke brennbarer plastischer Massen. — Alois Haas, Potsdam. — 14. VII. 11.

Gebrauchsmuster.

29a. 523113. Düse für Kunstfädenspinnvorrichtungen. — Gustav Franke, Chemnitz und Oskar Müller, Köln a. Rh. — 2. IX. 12.

Oesterreich.

Aufgebote.

29d. A. 12788/11. W. Traube in Berlin. — Herstellung von Zelluloselösungen. Zellulose oder ihr nahestehende Umwandlungsprodukte werden mit Auflösungen von Kupferhydroxyd in Lösungen von aliphatischen Diaminen behandelt. — 30. XII. 11 (9. I. 11).

39b. A. 4042/12. Chemische Fabrik Heidenau G. m. b. H. in Heidenau bei Dresden. — Gewinnung glasartiger Massen aus Zellulosemethylenäthern in einen Formen. Die Koagulierung geschieht in einem heizbaren Druckgefäße und zwar unter Aufrechterhaltung eines Druckes, welcher der Ausdehnung eingeschlossener Gase das Gleichgewicht hält und der höher ist als die jeweilige Dampfspannung des sich bildenden Gases. — 17. I. 12 (15. II. 11).

Belgien.

241111. Vorrichtung zum Reinigen natürlicher und regenerierter Kautschuke durch Osmose. — H. Dubrunfaut in Paris. — 21. I. 12.

241030 und 241036. Herstellung von Erythren und Isopren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 25. I. 12 bzw. 26. I. 12.

242735. Unentflammbares Zelluloid. — A. C. Petrella und G. Fabiani in Brünn. — 4. II. 12.

243236. Herstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 20. II. 12.

244044. Phenolaldehydkondensationsprodukt. — J. W. Aylsworth in East Orange (V. St.). — 4. III. 12.

241792. Herstellung eines Kautschukersatzes für Hartkautschuk. H. Vin in Meningen. — 7. III. 12.

241075. Behandlung von Kautschuk, Vulkanit und analogen Stoffen zwecks Herstellung verschiedener Gegenstände. — Bonnes Rubber Co. Ltd. in London. — 28. II. 12.

243097. Bereitung haltbarer Lösungen zwecks Herstellung künstlicher Fäden. — E. de Haen, Chemische Fabrik Limited in Seelze bei Hannover. — 9. III. 12.

243033. Herstellung von schwefelhaltigem Kautschuk bei gewöhnlicher Temperatur. — J. Blum Sutter in Brümel. — 11. III. 12.

241174. Verminderung der Zähigkeitsdifferenz und Verhärtung kautschukähnlicher Substanzen. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 14. III. 12.

241470. Herstellung von Zellulose-Estern. — L. Lederer in Salzbach. — 28. III. 12.

241540. Herstellung von Kautschuk und seinen Homologen oder Isomeren mittels Isoprens und analoger Stoffe. — 30. III. 12. — 241141. Herstellung von Kautschuk mittels Vinylchlorid und -bromid oder analoger Substanzen. — 3. IV. 12. 241428. Herstellung von Isoprenen und seinen Homologen aus Dipentenen und ihren Isomeren und Homologen. — 3. IV. 12. — J. Ustomolnolnoody und Sua gnoe in pendenolnoi ol lovolnolhnoolnolnoo nonolnolhnoo „Bogatyr" in Moskau.

241454. Vorrichtung zum Aufquellen und Pressen von Gegenständen und Stoffen, bei der Herstellung von Kautschukartikeln. — La Soie Artificielle in Paris. — 1. IV. 12.

241451. Herstellung von Erythren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 1. IV. 12.

241423. Herstellung glasartiger Massen mittels wasserunlöslicher Eiweißstoffe. — C. Dinner in Zürich. — 9. IV. 12.

241900. Herstellung von β-γ-Dimethylbutadien. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 12. IV. 12.

241450. Herstellung in Essig- und Chloroform unlöslicher Acetylzellulosen. — Kunil & Co. in Ludwigshafen. — 12. IV. 12.

241963. Herstellung von Kautschuk und analogen Substanzen mittels halogenierter organischer Verbindungen. — J. Ostromislenskij in Moskau. — 15. IV. 12.

242424. Herstellung künstlicher Fäden mittels Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen. — E. de Haen, Cöln, Fabrik Lier in Seelze. — 2. V. 12.

245532. Herstellung künstlicher Fäden und anderer Produkte aus Zellulose-Estern. — J. Dechasse in Paris. — 3. V. 12.

242250/1. H. Pindelung neuer Zellulose-Ester und ihrer Umwandlungsprodukte. — H. Dunylus in Basel. — 21. V. 12.

242523. Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — F. Pollak in Berlin. — 7. VI. 12.

246562. Herstellung geformter Zellulose-Ester. — D. Boray de Vendi in Charlottenburg. — 3. VI. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Hermann Ingenohl in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Hanns Hellmayr Kgl. Hofbuchdruckerei in München.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zelluloid (Celluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunsthärzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Mitarbeiterschaft von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Dublin), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brennert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Dittmar (Graz), Direktor Dr. Karl Dinkwitz (Hoffnungs-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Baurat Ing. Bernhard M. Gerstenzweig (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Haerlen (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. Hirschsohn (Berlin), Direktor Johann Hübner (München), Gewerbeoberlehrer H. Jentgen (Pankowski-Posnan), Professor Dr. A. Jaeghalter (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Anton D. Little (Boston Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Staudinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hirsau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.) und anderen Sachverständigen herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. November 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich 1 mal. Umfang 32—36 Seiten mit Beiblatt. Bezugspreis jährlich 5.40 Deutsche Reichsmark einschließlich Postgebühr. Anzeigenpreis: 40 Pfg. Erste 10 Pfg. Auch gegen 40 Pfg. Preisliste. Zuzüglich Beilagen. Redaktionsadresse: Dresden, Wettinerstr. 28. Verlagsanstalt für Anzeigen und Verlag: Munchen, Pan. Heyse-Str. 28. | 2. Jahrgang Nr. 21

[Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.]

Beiträge zur Kenntnis der Nitroseiden.

(Schwefelsäurehaltige Nitroseiden.)

Von Dr. Hermann Staudinger in Chemnitz.

[Mitteilung a. d. technischen Abteilung d. öffentl. chemischen Laboratoriums Dr. Huggenberg und Dr. Staudinger.]

Mit der fortschreitenden Fachliteratur und Vervollkommnung der Kunstseidenfabrikation kann es nicht ausbleiben, daß in der halbfertigen oder fertigen Textilerzeugnisse bald hier, bald dort Mißstände auftreten, deren Ursachen nicht leicht zu erraten sind. Erst vor kurzem habe ich in meiner Veröffentlichung „Schadhafte Kunstseide-Lustspitzen"[1]) ausgeführt auf die mannigfachen Schwierigkeiten, die sich bei Herstellung eines hervorragend schönen Kunstseidenerzeugnisses in der sächsischen Lustspitzenindustrie ergeben haben, hingewiesen. Meine Ausführungen dürften den Beweis erbracht haben, wie wichtig es ist, an solchen Fabrikaten geeignetes, für den vorgesehenen Zweck geprüftes Kunstseidenmaterial zu verwenden. Ich habe in dieser Arbeit eine kurze Andeutung über das Vorkommen von schwefelsäurehaltigen Nitroseiden gemacht und möchte diese Hinweise durch die nachfolgenden Zeilen ergänzen.

Die Literaturangaben über schwefelsäurehaltige Kunstseiden sind rasch erschöpft. Wohl als erster hat sich Hannemann im Jahre 1910 in den „Mitteilungen des Kgl. Materialprüfungsamtes"[2]) über Rohmaterialien dieser Art geäußert. Ihm gebührt das Verdienst, zuerst die Oberflächenkraft und die gelatinierende Rolle erkannt zu haben, die die Zellulosester die Schwefelsäure als technische Verunreinigung der Nitroseiden zu spielen vermag. Merkwürdigerweise sind diese Hinweise sehr wenig von der Praxis benutzt worden, obwohl diesen Beobachtungen eine große Tragweite für bestimmte Verwendungsmöglichkeiten der Kunstseidenverwertung innewohnt. Nach Hannemanns Angaben enthalten gute Nitrokunstseiden den Eindruck von Spuren gebundener Schwefelsäure, die nach nach tagelangem Erhitzen der Seide auf 135—140° im wässrigen Auszug noch einige Zeit als Ester nachzuweisen ist. — Noch im gleichen Jahre wies Culp in Lehner's Färberzeitung[3]) in einem kurzen Artikel „Gelatinierte Kunstseide" auf die Gelatine hin, die durch abgespaltene Schwefelsäure für die Kunstseidefaser zu gewärtigen sind. Dieser Autor beobachtete wiederholt gelatinierte Kunstseiden, die längere Zeit auf Spulen gelagert hatten und sowohl in Bezug auf Farbe und Glanz, wie auch hinsichtlich der Festigkeit total verändert worden waren. In einem von Culp näher beschriebenen Falle zeigten die Fäden totales Matschwerden, sie waren glasig und erstarrten an Wasser beim Extrahieren steif, sogar durch freie Schwefelsäure bedingte Reaktion. Ähnliche Eigenschaften, freilich in weniger intensivem Grade, zeigten die zugehörigen rohen, ungelatinierten Kunstseiden.

Es ist anzunehmen, daß solche Beobachtungen auch von anderer Seite gemacht worden sind. In der Literatur konnte ich trotzdem weitere Angaben über diesen Gegenstand nicht finden, selbst auch nicht in dem schönen Buche von Beckmann[4]) — Ich glaube daher nicht, ohne hinzuzufügen die oben erwähnten Darlegungen von Hannemann und Culp durch meinen ganz Beobachtungen in manchen Punkten ergänzen zu dürfen, umso mehr, als es sich hier um Fragen handelt, die zugleich ein praktisches Interesse neben dem rein theoretischen beanspruchen.

Wie sich neben in der ersten Veröffentlichung ausgeführt habe, sind nur schwefelsäurehaltige Nitroseiden in immer analytischen Praxis mehrfach begegnet und zwar Seiden, die durch auf ihnen Schwefelsäure imprägniert hatten, wie auch solche, die erst nach und nach beim Lagern besonders aber nach dem Erhitzen in den sauren Zustand übergegangen waren. Handelt es sich um nachgemischte Kunstseiden, so wird die schadhafte Beschaffenheit verhältnismäßig leicht festzustellen. Bei Halbfabrikaten oder fertigen Kunstseiden Erzeugnissen wie Lustspitzen begegnen der Nachweis vielfach den größten Schwierigkeiten, zumal dann auch stets mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß man ursprünglich normale Kunstseide durch nachträgliche Behandlung

[1]) Kunstst. (Dresden) 15. 1912.
[2]) Seite 277 (Fortsetzung).
[3]) Seite 1911, 1910, Heft 9.
[4]) Beckmann: „Die Kunstseide", Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1912.

Digitized by Google

beim Bleichen, Färben, Verreinigen u. s. f. schadhaft geworden war. Daß in dieser Hinsicht häufig Verstöße gemacht werden, darf im Interesse der Objektivität nicht unerwähnt bleiben. Genauer Angaben über den Verarbeitungsprozeß, den die Kunstseide vom rohgesponnenen bis zum halbfertigen oder fertigen Textilerzeugnis durchlaufen hat, sind daher fast unmöglich bei der Feststellung der Schadensursachen zu entbehren. Dies gilt besonders dann, wenn die Schadensursachen sprüche mit dem Wege der Zivilprozeßordnung geltend werden. Selbstverständlich haben solche Mitteilungen nur dann einen Wert, wenn sie im Prozeßfalle beeidigt werden können. Ich habe bei Nachforschungen in diesem Richtung wiederholt die Erfahrung gemacht, daß die betreffenden Kreise sich weiß so waschen und dann durch ihre Schuld bewirkten Schäden die anderen Partei in die Schuhe zu schieben versuchten. Man möge hieraus ersehen, welche Schwierigkeiten die öffentliche Chemiker zu bekämpfen hat, um zu einer korrekten Deutung von Materialschäden zu gelangen. Im nachfolgenden gehen ich nun der ziemlich umfangreichen Zahl von Einzelbeobachtungen die Resultate der Untersuchung einiger besonders interessanter Muster von rohen Nitro- und dann und gebleichten Nitroseiden wieder ohne damit ein beanspruchen, den Gegenstand erschöpfend behandelt zu haben[1]).

I. Rohe Nitroseiden.

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung dieser Kunstseidenart dienen bekanntlich Schwefelsäure, Salpetersäure und Baumwollabfälle. Das Arbeitsprogramm ist im großen und ganzen folgendes:

Zerreißen und Trocknen der rohen Baumwolle,
Nitrieren der Baumwolle durch Eintragen in die sogen. Mischsäure ($H_2SO_4 + HNO_3$),
Auflösen der ausgewaschenen und getrockneten Nitrozellulose mit Äthylalkohol zu Kollodium,
Verspinnen der Kollodium,
Denitrieren der Kollodiumseide mit flüchtigen Sulfhydraten,
Bleichen der mit dünner Salzsäure ausgekochten und denitrierten Seide,
Spülen und Trocknen.

Hieraus ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Baumwolle während ihrer Verarbeitung mehrfach Gelegenheit findet, sich mit Schwefelverbindungen zu belasten. Besondere Gefahr besteht in diesem Hinsicht beim Prozesse des Nitrierens und Denitrierens. Da man praktisch zwischen unschädlichen und schädlichen Verunreinigungen mit Schwefelverbindungen unterscheiden kann, ist es Aufgabe einer sachgemäß geleiteten Kunstseidebetriebes, Bestimmungen der letzteren Art nach Möglichkeit aus der Kunstseide zu entfernen. Zu den unschädlichen Schwefelverbindungen rechne ich vor allem die Sulfate und die nahezu inerten Schwefelverbindungen, die freie Schwefelsäure, ferner die Ester der Zellulose mit Schwefelsäure und den elementaren z. B. beim Denitrieren ausgeschiedenen Schwefel. Letzteren einer kritischen Beurteilung zu unterziehen, erscheint unnötig, denn jeder Kunstseidefachmann weiß, daß Schwefelablagerungen bei Kunstseide Veranlassung zu Bräunigkeit und sonstigen Fehlungen geben.

Nach dem Gesagten interessieren nun für die weiteren Betrachtungen nur die freien Schwefelsäure und die Estern der Schwefelsäure mit Zellulose.

Die Entfernung von Zellulose-Schwefelsäure-Estern scheint nicht besonders schwierig, denn so gut wie beim Nitrieren eine Substitution von Hydroxyl-Wasserstoffatomen des Zellulosemolekülen durch Nitrogruppen erfolgt, ist es wohl denkbar, daß sich die Schwefelsäure bei zu einem gewissen Grade beim Nitrieren Eingang in das Zellulosemolekül verschafft. Wird doch sogar von manchen Seiten angenommen, daß beim Nitrierprozeß zunächst ein Sulfonieren stattfindet und im Anschlusse hieran Nitrierung der schwefelhaltigen Zwischenprodukte erfolgt. Auf diese verwickelten Vorgänge näher einzugehen, liegt nicht in meiner Absicht, da mich solche rein theoretischen Betrachtungen zu weit von meinem Thema abführen würden. Anscheinend ist die Frage der Schwefelsäure-Veresterung während des Nitrierens in der Kunstseidefabrikation nicht allgemein mit der gleichen Aufmerksamkeit verfolgt worden wie z. B. die Frage des Säuregehaltes, denn sonst könnte es nicht geschehen, daß im Handel erhältlichen Nitroseiden mitunter durch Reichtum an Zellulose-Schwefelsäure-Estern auszeichnen. Wenn auch zugegeben ist, daß beim späteren Denitrieren ein großer Teil dieser Ester aus der halbfertigen Kunstseide wieder herausgeschafft wird, so muß doch auf die verhältnismäßig größere Widerstandsfähigkeit der Zellulose-Schwefelsäureester im Vergleich zu den Salpetersäure-Estern und die dadurch bewirkte Erschwerung der Denitrierungsvorgänge hingewiesen werden. Und gerade letzteres ist von Wichtigkeit, denn jeder Kunstseidefachmann weiß, daß Steifigkeit, Glanz und Heftigkeit einer Nitroseide im letzten Augenblick zu Fett kommen können, wenn z. B. die Zeitdauer der Einwirkung der Denitrierungsvorgänge verspätet wird.

Daß es im Großbetriebe heute möglich ist, Kunstseiden zu liefern, die nur sehr wenig oder praktisch keine Zellulose-Schwefelsäure-Estern und kann die unbestreitbare Tatsache gelten. Ich beobachtete rohe Nitroseiden mit einer 0,1—0,2% Gesamtschwefelsäure SO_3 und wieder um solche mit 1,93% SO_3.

Diese handelte es sich hier, wie dort, um praktisch neutrale Produkte, deren heißes bereitetes wässriges Auszug nur ganz schwache $BaSO_4$-Trübung mit Chlorbarium ergab.

Was nun die freie Schwefelsäure anbelangt, so kann man — von den erwähnten Einzelfällen abgesehen — wohl sagen, daß unsere Nitroseidefabriken bemüht sind, praktisch neutrale Produkte in den Handel zu bringen. Ich habe eine große Zahl von Nitroseiden verschiedener Herkunft mit heißem Wasser erschöpft und eine Absättigung der Azidität des wässrigen Auszuges von 100 g Kunstseide bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator in der Regel nur 0,4—0,7 ccm Normalalkalilauge, manchmal sogar den niedrigen Wert von 0,2 ccm verbraucht.

Solche Aciditätszahlen können für die Praxis als belanglose gelten. Nicht selten reagiert der heiß bereitete wässrige Auszug mit Chlorbarium derartig schwach positiv auf SO_4-Ion, daß man sich fragen muß, ob die geringe Azidität durch freie Schwefelsäure hervorgerufen wird.

Wenn nun trotzdem bei Nitroseiden, die im praktischen neutralen Zustande die Fabrik verlassen hat, spontane Schwefelsäureabspaltung beim Lagern der Ware auftritt, so liegt dies meines Erachtens nur an einem übermäßigen Gehalt an Zellulose-Schwefelsäure-Estern. Diese Veränderungen bilden gewissermaßen schleichend wirkende Gift für den Bestand der Kunstseide, denn autokatalytischen Vorgängen können leicht zur Spaltung der Ester führen zur Säuerung der Ware führen. Hat diese einmal begonnen, so ist das Interesse Schicksal der Kunstseide besiegelt. Die geringen primär abgespaltenen Mengen von freier Schwefelsäure wirken wie infizierend auf die noch vorhandenen Ester, so daß die vollständige Zerstörung der Ester nur eine Frage der Zeit ist. Es mag sein, daß die Härte des Fabrikationswassers, mit welchem die Kunstseide ihre letzte Spülung erhalten hatte, in noch ihrem Umfange einen gewissen Schutz gegen diese Anfänge der Spontanzersetzung gewährt. Jedenfalls wäre

[1]) Über schadhafte gezeichnete Nitroseiden hoffe ich später zu berichten. D. V.

Digitized by Google

diesem Punkte einige Aufmerksamkeit zu widmen, denn es ist ohne weiteres klar, daß eine feine Kalk- oder Magnesiumhülle der Seide infolge ihrer alkalischen Eigenschaften der Antikatalyse bis zu einem gewissen Grade entgegenarbeitet.

Es ist nun interessant, das Verhalten dieser Schwefelsäureester bei verschiedenen Temperaturen zu verfolgen. Ich habe zu diesem Zwecke die Kunstseide unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen und zwar

1. direkt,
2. nach halbstündiger Erhitzung auf 120° (sogen. „Karbonisierungstemperatur des Trockenbeizverfahrens"),
3. nach einstündiger Erhitzung auf 135° (sog. „Stabilitätsprobe Tubize")

geprüft. Die Anregung zur Probe 3 verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Burl, Chefchemiker der Kunstseidewerke Tubize. Nach Ansicht dieses genannten Fachmannes soll eine gute Nitroseide die Stabilitätsprobe auf 135° aushalten und ich kann ihm hierin nur beipflichten, denn nach meinen Erfahrungen kann man aus dem Grad der Stärkeabspaltung nach dem Erhitzen der Seide auf 135° einen Rückschluß auf den Gehalt an schädlichen Schwefelverbindungen ziehen. Nachstehend eine kleine Uebersicht von Nitroseiden, welche die Stabilitätsprobe nicht ausgehalten hatten (vgl. auch die Tabelle B unten).

Tabelle A

	1	2	3
Ursprüngliche Seiden			
Festigkeit	120	121	110
Farbe	weiß	weiß	weiß
Azidität 0 wässrigen Auszuges von 100 g Seide	0,6 ccm Normalauge entspr.	0,8 ccm Normalauge entspr.	0,6 ccm Normalauge entspr.
Gesamtschwefelsäure SO_3 (frei und gebunden)	1,0% praktisch neutral	0,86% praktisch neutral	1,00% praktisch neutral
Seiden 1 St. auf 135° erhitzt			
Festigkeit	morsch	morsch	morsch
Farbe	braunschwarz	braun	braunschwarz
Azidität 0 wässrigen Auszuges von 100 g Seide	74,8 ccm Normalauge entspr.	6,8 ccm Normalauge entspr.	27,8 ccm Normalauge entspr.

Man kann aus dieser kleinen Aufstellung ohne weiteres ersehen, welche bedeutsame Veränderung die drei Kunstseiden nach der Erhitzung auf 135° aufwiesen hatten:

Farbenumschlag in Braun bis Braunschwarz,
starke Stärkeabspaltung durch Anstieg der Azidität des Wasserlöslichen bis auf 27,8 ccm Normalauge für 100 g Kunstseide,
Totaler Festigkeitsverlust.

Ich kann dieses abnorme Verhalten der drei Kunstseiden nur auf Vorhandensein von Zellulose-Schwefelsäure-Estern zurückführen und möchte deshalb den Fachgenossen die Stabilitätsprobe (135°) wärmstens zur Beachtung empfehlen. Nach meinen Beobachtungen genügen nicht alle Nitroseiden den Anforderungen dieser Probe. Verdächtig sind immer jene Seiden, die einen hohen Gehalt an Gesamtschwefelsäure aufweisen, denn hier besteht am ersten die Gefahr der Gegenwart labiler Schwefelsäureverbindungen.

Leider war ich aus Zeitmangel bisher noch nicht in der Lage, eingehende Studien darüber anzustellen, bei welchen Temperaturen unterhalb 135° bereits Spaltung der Zellulose-Ester erfolgt. Es scheint, als ob sich die feuchte Kunstseide in dieser Hinsicht anders verhält, wie die trockene Kunstseide. Jedenfalls habe ich festgestellt, daß nun mit Zellulose-Ester in der Schwefelsäure verunreinigte Kunstseide halbstündige trockene Erhitzung auf 120° (sogen. „Karbonisierungstemperatur") aushält, ohne an Festigkeit einzubüßen oder in ihrer Azidität zuzunehmen. Voraussetzung ist indessen, daß keine freie Schwefelsäure auf der Kunstseide vor der Erhitzung vorhanden war.

Auch Temperaturen von 125—127° dürften unter den vorgenannten Bedingungen noch nicht geeignet sein, den Zerfall der Ester im vollen Umfange herbeizuführen. Dies geht aus den Aziditätswerten hervor, die ich bei einer Seide beobachtet hatte, als sie verschiedenen Hitzegraden (trockene Luft) ausgesetzt worden war.

	Normalkaliverbrauch zur Absättigung der Azidität des Wasserlöslichen von 100 g Seide	
	I	II
Seide direkt	0,3 ccm	0,6 ccm
„ ½ Std. auf 120° erhitzt	0,3 „	0,3 „
„ 1 „ „ 125—127° erhitzt	0,9 „	0,7 „
„ 1 „ „ 135° erhitzt	12,0 „	0,0 „

Der Gehalt an Gesamtschwefelsäure SO_3 betrug bei

Seide I 1,046%
„ II ..... 0,831 „

Im heißen, wässrigen Auszug der nicht erhitzten Seiden war mit Chlorbarium nur eine schwache $BaSO_4$-Trübung eingetreten. Dagegen hat die heiße wässrige Auszug der 1 St. auf 135° erhitzten Seiden ergeben bei

Seide I ..... 1,13% wasserlösliches SO_3
„ II ..... 0,833 „ „ „

Demnach waren bei Seide I 95%, bei Seide II sämtliche Schwefelsäure-Verbindungen durch die Erhitzung auf 135° in den wasserlöslichen Zustand übergegangen. Beide Seiden hatten bei Erhitzung auf 120° sogar noch an Festigkeit gewonnen, bei 135° waren sie indessen vollkommen morsch und brüchig geworden. Die bezüglichen Werte sind:

	Festigkeit (Mittel aus 30 Bestimmungen)	
	I	II
Seide direkt	125	143
„ ½ St. auf 120° erhitzt	139	149
„ 1 St. „ 135° „	morsch	morsch.

Leider war kein Material mehr vorhanden, um die bei 125—127° erhitzten Muster messen zu können.

Von Interesse sind die Festigkeitsverhältnisse nach dem Erhitzen auf 120°. Ich habe solchen Zuwachs bei Nitroseiden in einer ganzen Reihe von Fällen beobachtet. Die Festigkeitsvermehrung betrug zuweilen bis 20%, so daß sich geradezu die Forderung stellt, eine Nitroseide muß halbstündige Erhitzung auf 120° unbedingt aushalten, ohne dabei an Festigkeit einzubüßen.

Das ebenbürtige Verhalten der Zellulose-Schwefelsäure-Ester läßt es begreiflich erscheinen, daß die Bestimmung der wasserlöslichen Schwefelsäure in einer nicht erhitzten Nitroseide keinerlei Einblick darüber gewährt, ob eine Nitroseide mit solchen Estern stärker oder schwächer verunreinigt ist.

Ein ganz anderes Bild gewinnt der Analytiker, sobald man die mit heißem Wasser vorbehandelte und gewaschene Seide mehrmals mit verdünnter Salzsäure (1 + 3) kocht und solange mit Wasser nachwäscht, bis das Waschwasser neutral reagiert. Es sind alsdann die Ester infolge ihrer hohen Empfindlichkeit gegen H-Ionen gespalten und dem analytischen Nachweis mit Chlorbarium zugänglich gemacht worden. Ich habe hierauf mit Erfolg die Salzsäuremethode zur Gesamtschwefelsäurebestimmung in Nitroseiden gegründet und gefunden, daß die

Digitized by Google

bezügliche Resultate für die Praxis gut brauchbar sind. Dabei hat diese Methode vor anderen den Vorzug der Einfachheit. Viel umständlicher gelangt man zum Ziele, wenn man solche Seifen mit Säure Silbernitrat imprägniert, wieder trocknet und die getrockneten Gespinste längeren verascht, um in der Asche die Gegenwart schwefelsaurer zu bestimmen. Das direkte Veraschen der Kunstseide ohne alkalische Vorbehandlung würde selbstverständlich zu beträchtlichen Schwefelsäureverlusten führen.

(Schluß folgt.)

Ueber die Veredlung der Textilstoffe.

Von Prof. Max Gröttner, Würzburg.

(Schluß.)

Behandelt und die man fettsaurem Natrium bestehenden Natronseifen im allgemeinen hart, hingegen die aus fettsaurem Kalium bestehenden, die Kaliseifen, oder Schmierseifen, weich, schmierig oder breiig. Je mehr Palmöl- und Steinnüsse eine Seife enthält, um so leichter ist man bei ungünstigen Oelsäuregehalt wieder die Seifen wählen. Die harten Seifen und Kernseifen (Olivenölseife, Talgkernseife, Marseillerseife), Halbkernseifen und Leinseifen. Die zu textilen Zwecken dienenden Seifen müssen von guter Beschaffenheit sein, sie müssen hier charakteristische Alkali enthalten und nach dem man vorzugsweise in Wasser enthalten Fett nun. Am meisten verwendet man die Kernseifen (Natronseifen) in der Appretur. Häufig wird auch die aus Oelsäure und Soda hergestellte, manchmal etwas Talg oder Harz enthaltende „Oleïn (Elaïn- oder englischen Seife" in der Textilindustrie gebraucht. Harzseifen (für sich) eignen sich nicht für textile Zwecke, nicht mitun benützt man eine harzsaure Alkalien (Harzseifen) in Mischung mit gewöhnlichen Seifen. Schlichtmittel bestehen in vielen Fällen — der Hauptsache nach — aus einer Seife (Netzseife). Im Handel kommen solche Schlichtmittel meist in Form pastenartiger, genau oder grauweißer Massen vor, sie lösen sich beim Kochen in Wasser nur unklar auf. Ein der Untersuchung dieser Produkte ergab sich, daß sie eine Seife, Neutralfett und hygroskopischen Substanzen (z. B. Zinkchlorid) hergestellt wurden. Im Handel kommen Seifen (wie Monopolseife, Dedege-Seife, Isoseife u. dgl.) vor, die besonders für textile Zwecke empfohlen werden. Von diesen Seifen werden die Monopolseife (Kneiseifenfabrik, Stockhausen & Trauer, Krefeld) bezüglich ihrer Vorzüglichkeit als Hersteller von Appreturmassen geprüft. Zeitschrift dürften hier einige Versuche Erwähnung verdienen, welche man unternahm, um über das Verhalten der Monopolseifelösung gegen Magnesia- bzw. Kalksalzlösungen und Kalkwasser Aufschluß zu erhalten. Wenn man 1 g Monopolseife in 20 ccm destilliertem Wasser in der Wärme löst und diese Seifenlösung mit einer warmen Lösung von 20 g kristallisiertem Bittersalz in 80 ccm Wasser vermischt, so entsteht anscheinend eine leichte Trübung und erst nach längerer Zeit erfolgt eine Ausscheidung, welche aber beim Schütteln wieder verschwindet; die Lösung (Emulsion) ist noch dann von leichtem getrübt und kann selbst durch mehrfaches Filtrieren nicht geklärt werden. Auf den Filtern hinterläßt die Emulsion keine Rückstände. Da die Lösung bzw. Emulsion stets gleichbleibend durch die Filter läuft und keine Ausscheidung entstehen, so kann sie auch die Textilstoffe in diesem Zustande durchdringen. In ähnlicher Weise wirkt gegen Bittersalzlösung enthält auch Monopolseifenlösung auch gegen Kalkwasser (Auflösung von Kalziumhydroxyd in Wasser) und Kalksalzlösungen. Während dieser Versuchsdauer Textilien und andere für Appreturzwecke dienende Fabrikate bei der Verwendung mit Bittersalz- bezw. Kalksalzlösung mehr Trübungen und Ausscheidungen von Kalk- und Magnesiasalzen geben, die sich auf den Wasser schwimmen und dadurch die Appreturmasse inhomogen

gemischen können, ist dies bei Verwendung von Monopolseifenlösung mehr der Fall. Letztere bildet mit dem Bittersalz, welches bekanntlich vielleicht in der Appretur gebraucht wird, keine Ausscheidung, sondern — wie schon oben erwähnt wurde — eine sehr leicht in das Innere der Warm eindringende Emulsion. Für die Appretur ist mithin das geschilderte Verhalten der Monopolseife von größter Wichtigkeit. Die Monopolseife läßt sich zum Appretieren von Woll- und Halbwollwaren, Baumwoll- und Leinenwaren verwenden, auch für Seiden- und Halbseidenappretur ist sie geeignet. Bei der Herstellung der Appreturmassen benutzen alle Fette und Oele, welche man nimmt zum Geschmeidig- und Weichmachen benützen, in Wegfall, denn sie werden durch Monopolseife ersetzt. Zur Veredlung der genannten Waren dient hauptsächlich die Bittersalz-Dextrin oder Kartoffelstärkeappretur. Man löst bei der Bereitung der Appreturmasse das Bittersalz (ev. Chlormagnesium) und Dextrin, jedem für sich, hält die Lösungen auf ca. 50° C. und mischt an dann mit den übrigen Bestandteilen. Die erforderliche Monopolseife (bei Wollappretur genügen im allgemeinen 1—2 Gramm, bei Baumwoll- und Leinenappretur 4—6 Gramm (und darüber), bei Seiden- und Halbseidenappretur ca. 2—3 Gramm für je 1 Kilogramm Appreturmasse), bringt man in trockenem Zustande in etwa die gleiche Menge Wasser unter Dampfanwendung zum Schmelzen, fügt zweckmäßig etwas von der Dextrinlösung bei, verdünnt mit heißem Wasser (Verhältnis ca. 1:10), läßt sodann die Lösung durch ein Sieb gehen und rührt ein während ca. 15 Minuten mit den übrigen, bereits zusammengestellten Appreturmasse, die eine Temperatur von ca. 50° C. aufweisen soll. Wenn sehr stark saure Dextrin (besonders in hohen Konzentrationen (12—14° Bé)) verwendet wird, so findet leicht eine Fettabscheidung statt. Um diesem Mißstand vorzubeugen, setzt man dem Dextrin soviel Ammoniak zu, daß dieses Lackmuspapier doch nicht mehr stark rötet. Gleichzeitig kann auch die Monopolseifelösung durch etwas Salmiakgeist alkalisch gemacht werden. Da man die Wahrnehmung machte, daß sich unter Umständen aus einer Bittersalz enthaltenden Appreturmasse Bittersalz wieder ausscheidet und dann die appretierte Ware nicht die genügende Beschwerung erhält, so empfiehlt es sich, die Appreturmasse selbst stets etwas von dem gut bindenden Dextrin zuzusetzen, wodurch verhindert wird, daß Bittersalz ausfällt. Bekanntlich nimmt die im Handel vorkommenden Appretur- und Schlichtpräparate bei der Aufbewahrung des Appretierens bezw. Schlichtens gewöhnlich entsprechend zu. Beim mehrtägigen Stehen solcher Verdünnungen setzt sich an deren Oberfläche Schimmel an, wenn nicht vorher dem zu verwendenden Appretur- bezw. Schlichtmittel eine antiseptische Substanz beigelegt wurde.

Die Appreturmassen, welche eine unter Zusatz von Monopolseife (an Stelle der sonst benutzten Oele) hergestellt, besitzen eine gute Haltbarkeit, da durch die Seife der Schimmelbildung vorgebeugt wird. Auch eine Verminderung der bei der Verbindung von

Digitized by Google

Leim und Fettaufhn anhaftenden üblen Geruches findet statt. Wie schon ihm erwähnt wurde, wird bei Verwendung einer Monopolseife enthaltenden Appretermasse wegen der dieser Seife eigenen Netz- und Durchdringungsvermögen das gleichmäßige Eindringen der Masse in die Stoffe erleichtert. Man kann durch den Zusatz von Monopolseife bewirken, daß die Waren einen geschmeidigen und weichen Griff erhalten, der sich auch beim Lagern in feuchten Räumen, oder bei Feuchter Witterung nicht verändert; außerdem läßt sich dabei doch eine entsprechende Beschwerung erzielen. Die Monopolseife eignet sich besonders sowohl zur Appretur von Woll- und Halbwollwaren, als auch von Baumwoll- und Leinenwaren.

Auf Grund der in vorliegenden Darlegungen geschilderten Versuchsergebnisse verdient die Monopolseife den seither in der Appretur — besonders zum Weich- und Geschmeidigmachen der infolge einer Stärkeappretur oder aus irgend einem anderen Grunde sich hart und rauh anfühlenden Gewebe und Garne — vielfach verwendeten Türkischrotölen vorgezogen zu werden. Neuerdings kommt auch Monopolbrillantöl (Stockhausen & Trasser, Krefeld) in den Handel, das sich in analoger Weise wie Monopolseife zur Appretur verwenden läßt. In der Wirkungsweise ist Monopolbrillantöl, welches eine klare, dicke, gelbe Flüssigkeit darstellt, der Monopolseife vollkommen gleichwertig; es hat nur zu empfehlen, die doppelte Menge wie von Monopolseife zu nehmen, um den gleichen Effekt zu erzielen. Der dem Zusatz zur Appretermasse wird das Monopolbrillantöl mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt; im übrigen wendet man genau das bei Monopolseife angegebene Verfahren an. Für je 1 Liter Appreturmasse genügt im allgemeinen ein Zusatz von 8—12 Gramm Monopolbrillantöl. Da man, wie schon erwähnt wurde, mittels dieses neuen Appretermittels die gleiche Wirkung wie mit Monopolseife erreichen kann und außerdem die Handhabung meist sehr bequem ist, so hat sich dasselbe sofort in den Appreteren Geltung verschafft und wird bald allgemeine verwendet werden. Bei dem mit Türkischrotöl behandelten Warm macht sich der Uebelstand bemerkbar, daß sie sonstens nach einiger Zeit sehr eingenommen nach ranzigem Oel riechen. Die Vorteile der Monopolseife und des Monopolbrillantöls bei der Appretur (bzw. Schlichterei) lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Klare, leuchtende Farben, keine trüben Stücke, keine Flecke
2. Angenehmer, natürlicher Griff, selbst bei hohen Beschwerungen
3. Geruchlosigkeit der appretierten Waren auch nach langem Lagern
4. Hohe Ausgiebigkeit

Nach Geitel-Heiter (Technologie der Fette und Oele, 3. Band, p. 511) sollen sich auch bei Verwendung gewisser Türkischrotölpräparate (wie Universalöl[1]) und Turkonöl[2]), in den Appreteren gute Resultate erzielen lassen. Unter der Bezeichnung „Fete-Oil"[3]) kommt in neuester Zeit eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit in den Handel, welche eigenartig riecht und spezifisch schwerer ist wie Wasser. Mit letzterem kann „Fete-Oil" bei anhaltendem Schütteln gemischt werden; nach einigem Stehen setzt sich ein Teil der zugemischten wässerigen Flüssigkeit am Boden, während ein anderer Teil derselben in feiner Tröpfchenform verteilt bleibt. Das Präparat eignet sich für die Appretur von Sammt und Plüsch. Es ermöglicht eine gleichmäßige Verteilung der Appreturmasse und verleiht außerdem der Ware einen höheren Glanz.

[1]) Dr. Schmitz in Hamburg-Eilbek.
[2]) Sonne & Lamann in Gotha.
[3]) Stankhausen & Trasser in Krefeld.

Von den Beschwerungs- und Füllmitteln (Gruppe 3) ist China Clay (auch Chinesisch Weiß genannt) ein feiner schneeweißer Ton, welcher auch durch besondere Plastizität (Bildsamkeit) und guten Deckvermögen auszeichnet. Man bezeichnet China Clay, der aus England eingeführt werde, wie Pfeifenton. Letzterer ist zwar fast eisenfrei, er enthält ihm in der meisten Fälle auch im geschlämmten Zustande noch feine Quarzteilchen; erst in neuerer Zeit kommt Pfeifenton im Handel vor, welcher vollkommen sandfrei ist. China Clay wird aber im allgemeinen für Appreturzwecke dem Pfeifenton vorgezogen. Der China Clay ist weniger fett wie Pfeifenton und greift die Gewebe nicht im geringsten an. China-Clay wird in gleicher Weise wie der schon länger bekannte Pfeifenton verwendet. Wenn man China Clay in trockenem Zustande einer Lösung beifügt, so verteilt er sich in letzterer zu einem feinen Schlamm; wird er mit Wasser angerührt und als Gewebe gebraucht, so setzt er sich in feinster Verteilung in den Poren desselben fest. Man gebraucht zur Zeit China Clay in großem Maßstabe um den Appreturen einen weichen, geschmeidigen und fetten Griff zu geben. Talk (Federweiß) kommt in derben Massen als Magnesiahydrosilikat vor; er ist grünlich oder graulich weiß, zeigt ein blättriges Gefüge und fühlt sich fettig an. In gemahlenem Zustande bildet der Talk ein zartes, weiches Pulver, das man in der Appretur als Ersatz für China Clay gebraucht. Die in neuerer Zeit im Handel vorkommenden „Textilpulver" bestehen in den meisten Fällen hauptsächlich aus Talk bezw. China Clay. Talk (auch als Talkum bezeichnet) ist ein Mineral von besonders fettem, weichem, geschmeidigem Griff. Unter den mineralischen Stoffen ist Talk der weichste (Härte 1). Er wird in neuerer Zeit besonders dann verwendet, wenn in der Appretur ein voller, geschmeidiger, soldner Griff erzielt werden soll. Bei Herstellung von Appreturmassen ist zu berücksichtigen, daß Stärkemehl, Reismehl u. dgl. den Geweben Halt geben, Talk und Permanentweiß (Schwerspat) verleihen das nötige Gewicht, Seife und Glycerin (oder ein entsprechendes Ersatzmittel) Weichheit. In den Gardinen-Appreturen bietet Talk (Textilpulver) einen besonderen Vorteil wegen seiner Leichtigkeit. Talk kann schwebend erhalten werden und sinkt in der Flotte nicht unter. Talk verleiht auch Glanz in Handel brauchbaren Stärkegleitmittel beziehen häufig aus Talk. Stärke und stärkehaltigen Substanzen. Für die Appretur von Leinen warnen Ihr „Lilienstärkem" zu empfehlen, bei Verwendung des letzteren werden die Leinengewebe hervorragend weiß und glänzend. Im übrigen gebraucht man Talk besonders zur Appretur von Shirting, Chiffons, Stresdamen usw. Vielfach wird Talk auch als Schlichte gebraucht.

Da man eingehendere Besprechung der am häufigsten benützten Beschwerungs- und Füllmittel zu umständlich wäre, so sollen nur diejenigen Eigenschaften derselben berücksichtigt werden, welche für die Appretur von Wichtigkeit sind. In der Appretur verwendet man gegenwärtig das in farblosen Krystallen erhältliche Chlormagnesium, um den Geweben Weichheit zu verleihen. Wegen der Zersetzung dieses Salzes beim Erhitzen darf ein mit Chlormagnesium appretierte Ware nicht mehr und auch nicht heiß getrocknet werden; durch den beim Erhitzen frei werdenden Salzsäure würde man vegetabilische Fasern (Baumwolle) zerstören. Das eine weiße, kristallisierte Masse bildende Chlorzink verwendet man beim Appretieren hauptsächlich wegen seiner antiseptischen Eigenschaften, die das Salz befähigen, jede Schimmelbildung hintanzuhalten. Chlorzink zieht leicht Wasser aus der Luft an. Zur Beschwerung der Gewebe gebraucht man es im Gemenge mit Chlormagnesium, indem dem letzteren Salze

Digitized by Google

ca. 1/10 seinen Gewichtes Chlornatrium beigemischt wird. Barytmanifest (Permanentweiß), ist sehr schwer und beschwerlich nötig, indessen in Wasser und in Säuren. Wegen dieser Eigenschaften und seiner neuesten Rezeptur, wodurch jeder nachteilige Einfluß auf die Gewebe vermieden wird, benützt man es in der Appretur. Aus letzteren Gründen findet auch Bittersalz Verwendung zu Appreturzwecken. Das im Handel vorkommende kristallisierte Bittersalz (Magnesium sulfat), welches in trockener Luft etwas verwittert, ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagiert neutral. Man gebraucht das Bittersalz in der Appretur, um der Ware Griff zu geben. Die Stoffe werden durch eine konzentrierte Bittersalzlösung gezogen und dann getrocknet. Durch diese Imprägnierung verleiht man den Zeugen scheinbar die Qualität und das Gewicht dichter, steifleinener Gewebe, da sich die weichen Bittersalzkristallchen fest mit den Fasern vereinigen. Beim Waschen wird die scheinbar dichte Ware wieder zu einem losen unansehnlichen Zeuge, die verliert hierbei auch bedeutend an Gewicht. In neuerer Zeit verwendet man statt des früher benützten Magnesiumkarbonats das sogenannte Magnesiumweiß als Füllmittel beim Appretieren. Magnesiumweiß ist ein Gemenge von Kalziumsulfat u. Magnesiumhydroxyd.

Von hygroskopischen Substanzen gehören zur 3. Gruppe das Glyzerin und die Glykose. Man setzt dem Glyzerin (Oleum) wegen seiner sehr geringen Flüchtigkeit und seiner großen Fähigkeit, Wasser aus der Luft anzuziehen, den Appreturmassen zu, um deren nötigen Austrocknen und dadurch Brüchigwerden zu verhindern. Außerdem wird das Glyzerin als Schutzmittel der Schlichte in der Weberei beigefügt. Glyzerin reagiert neutral, es verdendet sich nicht an der Luft, zieht aber von derselben Feuchtigkeit an. Nur in Winterkälte erstarrt Glyzerin zu einer kristallinischen Masse. Glykose (Glukose, Traubenzucker, Dextrose) ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Glukose kommt in festen Massen (Blockzucker) oder als weißes Pulver, in Hutform oder als Sirup in den Handel.

Es wurde schon früher bemerkt, daß man sie neues Präparat Molinose genannt,[1]) nicht nur als Ersatz für Glyzerin, sondern auch für Glyzerin und Glykose (Glukose) welche oft zusammen gebraucht werden, in der Appretur mit besonderem Vorteil verwenden kann.

Von den antiseptischen oder fäulniswidrigen Mitteln (Gruppe 4), welche bekanntlich den Appreturmassen zugesetzt werden, um Fäulnisverhütung zu verhindern und überhaupt die Haltbarkeit zu steigern, wurde Zinkchlorid schon erwähnt. Für manche Zwecke gebraucht man auch Zinksulfat (Zinkvitriol), dann Wasserglas, leicht löslich ist Salizylsäure, die im großen aus Phenol (Karbolsäure) dargestellt wird, bildet schneeweiße Nadeln und ist geruchlos. In Wasser löst sich Salizylsäure schwer, nur (3 Teile Salizylsäure in 1000 Teilen Wasser), hingegen ist sie leicht in Weingeist löslich. Im Handel unterscheidet man eine kristallisierte und eine präzipitierte amorphe Säure. Die Salizylsäure wirkt sehr kräftig antiseptisch und gärungswidrig. Für 1 Liter Appreturmasse oder 1 Kilogramm der Hilfsmaterialien wie Webereischlichte, Leim usw. gebraucht man ca. 1.25 Gramm. Die meisten Salizylsäure haltigen Substanzen und Gemenge entwickeln niemals einen üblen Geruch und sind nach dem Verderben (Pilzkultur usw.) nicht unterworfen. Die Salizylsäure bildet zahlreiche Verbindungen (salizylsaures Natrium, salizylsaures Ammonium etc.), welche sicht gültig und sehr wirksam gegen Fäulnis sind. Betanaphthol (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.) bildet in reinem Zustande glänzende Blättchen von phenolartigem Geruch und kommt in Stücken oder nach Gemahlen in Form einer weißen Pulver in den Handel. Es schmilzt bei 122° C. und siedet bei 290° C. Das gemahlene Produkt bietet gegenüber dem in Stücken den Vorteil der leichteren und sicheren Löslichkeit, schon durch Übergießen mit heißem Wasser und Zusatz von Natronlauge wird es rasch in Lösung gebracht. Behufs Herstellung einer Naphthollösung teigt man 1 Teil Betanaphthol mit 10 Teilen heißem Kondenswasser zu einem Brei an, fügt die entsprechende Menge Natronlauge zu und erwärmt (wenn nötig) bis alles Naphthol klar gelöst ist. Betanaphthol ist aber schwer in kaltem und heißem Wasser (ohne Zusatz von Natronlauge) löslich. Betanaphthol muß in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, da es nach mehrtägiger Einwirkung von Luft und Licht etwas bräunt. In der Appretur dient Betanaphthol in geringer Zeit als antiseptisches Mittel. Phenol (Karbolsäure) bildet unter gewissen Umständen eine weiße kristallinische Masse, die in Wasser wenig löslich ist. Sie ist giftig und ätzt die Haut. Gewöhnlich erhält man die Karbolsäure als eine ölartige rötliche Flüssigkeit von eigenartigem, charakteristischem aber nicht angenehmem Geruch, an der Luft wird letztere allmählich grün rot. Karbolsäure löst sich in 15 Teilen Wasser, auch ist sie leicht in Alkohol löslich. Die Karbolsäure ist ein vorzüglicher Antiseptikum. In der Appretur wird sie aber nicht mehr so häufig (wie früher) benützt, jedoch finden noch Zusätze zur Schlichte noch vielfach Verwendung.

Formaldehyd ist eine flüchtige in Wasser leicht lösliche Verbindung von stechendem Geruch. Formaldehyd kommt in Form einer 30 bis 40prozentigen wässerigen Lösung, die eigentümlich, schwach stechend riecht, gewöhnlich unter der Bezeichnung „Formalin oder Formol" in den Handel. Letzteres dient als antiseptisches und desinfizierendes Mittel. Als Konservierungsmittel kommt in neuerer Zeit auch als Formaldehydprodukt unter der Bezeichnung „Formatol[1]) in den Handel. Es eignet sich zum Haltbarmachen von Appreturmassen aus Weizen-, Kartoffel-, Mais- und Reisstärke. Gummi usw. Ein Zusatz von 30 bis 50 Gramm Formatol auf 1 hl Appreturmasse soll eine genügende Desinfektion bewirken. Bei der Anwendung des Formalins macht man dasselbe zunächst mit der zehnfachen Wassermenge. Beim Appretieren von Waren, welche ausnahmsweise längere Zeit in feuchten, dumpfen Räumen lagern müssen, ist eine Erhöhung des Formatolzusatzes (etwa das Doppelte des obengenannten Quantums) empfehlenswert.

Von den Mitteln zum Nuancieren und Färben der Appreturmasse (Gruppe 5) ist vorzüglich das Ultramarinblau hervorzuheben. Dieses sogenannte Bleichmittel soll keine Streckmittel enthalten, das im Handel vorkommende Produkt ist oft durch Zusatz von Kreide, Magnesia, Gips, Schwerspat (Permanentweiß) usw. gestreckt. Bei stark gestreckten Sorten findet sich nicht selten noch ein Glyzerinzusatz, welcher dazu dient, die Farbe dunkler erscheinen zu lassen. Ultramarinblau wird (wie man schon früher erwähnte) dann verwendet, um der gebliebenen Stich eines Stoffes in mehr oder weniger weißes Weiß zu verwandeln. China Clay und andere in der Appretur benützte Substanzen absorbieren Ultramarin. Man soll in der Appretur hauptsächlich kieselsäurefreies Ultramarin benützen, da dieses durch saure Salze, Alaun usw. nicht oder nur langsam zersetzt wird. Wenn die Appreturmasse Neigung zum Sauerwerden zeigt, oder saures Dextrin, Gummi usw. enthält, so muß man demselben vor dem Ultramarinzusatz Soda (beliebig Neutralsalz) beifügen.

Zweckmäßig ist es, den Appreturmassen das Ultra-

[1]) Stockhausen & Traiser in Krefeld.

[1]) Ed. Schneider in Wiesbaden.

Digitized by Google

mosin nach folgender Methode zusammen: Man rührt das Ultramarin mittels eines Spachtel in einer Porzellanschale mit möglichst wenig Wasser zu einem dünnen, zähen Brei an, setzt dann allmählich unter Umrühren Wasser zu, bis eine dünnflüssige Masse entsteht und gibt diese alsdann vor dem Fertigkochen zur Appretiermasse. Vorstehenden Vorschrift ist dem Durchseihen durch ein feines Tuch vorzuziehen, und es wird durch dasselbe die Entstehung von Ultramarinblaupunkten auf den Geweben vermindert.

Das in reinem Zustande feldunkelblaue Pariserblau erhält vielfach indifferente Zusätze (z. B. Stärke, Gips, Kreide, Schwerspat usw.). Diese Zusätze besitzen verschiedene Deckkraft und können (derselben Quantität Pariserblau beigemischt) der Farbtiefe empfindlich benachteiligen. So wird z. B. durch Schwerspat oder Gips der Farbton wesentlich mehr hinabgedrückt wie durch Stärke. Pariserblau und die übrigen Farben wie Mineralfarbstoffe (Eisenoxyd, Ockererde, Manganbraun, Mennige usw.) sowie Salzfarben u. dgl. dienen dazu, um einem weißen oder bedruckten Stoff einen bestimmten Farbton zu erteilen, oder bei einer gefärbten Ware damit eine ihre Färbung durch eine darauffolgende weiße Appretiermasse getrübt werden. — Wie schon eingangs dieser Abhandlung bemerkt wurde, umfaßt die Appretur alle Arbeiten, welche bezwecken, Textilstoffe jedweder Art derart zu veredeln bezw. zu veränderlich, daß sie „marktfähig" werden. Die mechanische Behandlung der Stoffe, welche das Reinigen (Waschen, Karbonisieren usw.) Walken, Rauhen, Rauhen, Scheren, Schleifen, Bürsten u. dgl. umfaßt, könnte keine Berücksichtigung finden.

Kritische Betrachtungen der bayerischen Verordnung für Zelluloidbetriebe und Zelluloidlager.[1])

Von A. Jungkunz, Charlottenburg.

Zu den verschiedenen deutschen Verordnungen über die gewerbepolizeiliche Überwachung von Zelluloid- und Zelluloidwarenfabriken ist mit einiger Zeit bekanntlich noch eine bayerische hinzugekommen. Wir haben einmal wohl in den meisten deutschen Bundesstaaten besondere landespolizeiliche Vorschriften für die Zelluloidindustrie. Es ist zu bedauern, daß die Reichsregierung in dieser Sache bisher nicht ein Initiative ergriffen und dem Reichstag eine einheitliche, für das ganze Reich geltende Vorlage, wie es dieser bereits gefordert, unterbreitet hat, um diesem Vielseitigkeit ein Ende zu machen. Mögen auch die einzelnen Verordnungen im großen und ganzen auf denselben Grundlage beruhen, so weichen sie doch in einzelnen Punkten mehr oder weniger stark voneinander ab, so daß der Fabrikant alle Verordnungen zur Hand haben und kennen muß, um die Vorschriften genügen zu können. Man wird mit vielleicht einwenden, daß es ja z. B. die in Bayern bestehenden Fabriken durchaus gleichgültig sein könne, welche Verordnungen in Preußen, Sachsen usw. maßgebend sind. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Bei dem ausgedehnten Handelsverkehr, der heute zwischen den einzelnen Bundesstaaten und Städten besteht, sind die meisten Fabriken gezwungen, in den größeren Städten, beispielsweise Berlin und Hamburg, ein größeres Lager, mindestens ein Musterlager zu halten, um ihre Kundschaft rasch befriedigen zu können. Fast alle aber bemerken die Leipziger Messe, um auch also gezwungen, die einschlägigen Bestimmungen zu studieren, wenn ihnen nicht plötzlich die betreffende Behörde einen Strich machen soll. Ich möchte deshalb sogar noch weiter gehen und den Wunsch aussprechen, daß sobald die Reichsregierung sich zu einer dementsprechenden Vorlage an den Reichstag entschließt, sie sich auch mit dem befreundeten Österreich in Verbindung setzt, damit auch dieses sein bedeutend schärferes Gesetz modifiziert und im Einklang mit Deutschland ein möglichst gleichlautendes erläßt.

Betrachten wir eine einmal die beiden jüngsten deutschen Verordnungen, die preußische vom 7. Mai 1910 und die am 1. Mai d. Js. in Kraft getretene bayerische. Die letztere hat sich ungemein eng an die erstere zum Muster genommen und zeigt doch verschiedentlich starke Abweichungen von jener. Gleich einleitend führt die letztgenannte Verordnung „Allgemeine Bestimmungen" auf, die man in der preußischen Instruktion hat. Dieser allgemeine Teil, besonders die Anzeigepflicht, ist durchaus überflüssig, da schon die Gewerbeordnung dies vorschreibt. Eine Verordnung brauchte aber schon Bekanntes und durch Gesetz Vorgeschriebenes nicht noch einmal zu wiederholen.

§ 3 der bayerischen Vorschriften deckt sich inhaltlich mit dem der preußischen (§ 1, 2), doch gibt die letztere in Anmerkung genau an, was als brennbare und explosive Konstruktion anzusehen ist. Dieses ist ein großer Vorteil sowohl für die überwachende Behörde wie für den Fabrikanten, da dieser genau weiß, wan er nach den Anspüchen jenen gegenüber zu verhalten hat.

§ 6, 2 ist in der preußischen Verordnung nicht enthalten. Es ist mir auch nicht ganz ersichtlich, was dieser Paragraph eigentlich will, denn Zelluloidstaub, der sich wie jeder Staub an den Wänden festsetzt, gibt es in Zelluloid- und Zelluloidwarenfabriken nicht. Beim Verarbeiten des Materials fallen wohl Späne ab, aber Staub entsteht niemals. Deshalb könnte diese Vorschrift getrost in der Versenkung verschwinden.

Die Bestimmung des § 7, daß die Fußböden glatt und fugenfrei, sowie leicht waschbar sein müssen, fehlt leider in der preußischen Verordnung. Dagegen könnte die weitere Anordnung, daß die Fußböden durch dichtes Bespritzen feucht zu halten sind, getrost fortbleiben. Man hätte doch lieber gleich fortwährende Berieselung vorschreiben sollen, denn die ganze Sache nützt doch vor einem Brande absolut nicht und bringt nur Unzuträglichkeiten für die in den Räumen beschäftigten Leute, die eine sogar die schönsten Rheumatismen dadurch holen können mit sich. Es ist aber auch damit eine unnütze Erschwerung der Fabrikation verbunden, da die Leute fortwährend bei der Arbeit gestört werden. Die Bestimmung, daß die Fußböden täglich durch feuchtes Aufwischen gereinigt werden müssen, genügt vollständig.

§ 9, der ebenfalls in der preußischen Verordnung enthalten ist, hatte nach meiner Ansicht derartig gelöst sein sollen, daß Fenster und dergleichen, die auf Treppen, Stiegen usw. hinausgehen, unbedingt verboten sind. Daß aber verlangt wird, daß derartige Fenster, wenn sie auf enge Gassen und kleine Höfe münden, mit vergitterten sein müssen, damit Personen oder gegen übelwillende Gefahrdrohungen nicht gefährdet werden, heißt doch den Teufel mit Beelzebub austreiben. Bei einem Brande ist es durchaus nicht das Feuer, das das Leben der im Raum oder Gebäude befindlichen Personen am meisten gefährdet, sondern die sich dabei entwickelnden giftigen Dämpfe. Lange bevor eine die Betreffenden verbrennen können, haben sie meist den Tod durch Erstickung gefunden. Deshalb muß unbedingt verlangt werden, daß alle Fenster unvergittert, leicht zugänglich

[1]) Vgl. diese Zeitschrift 1911, Nr. 15, S. 298.

Digitized by Google

und leicht zu öffnen sind, damit der Dämpfen Abzug geschaffen wird und die im Raum befindlichen Personen, wenn ihnen der Rückzug abgeschnitten ist, durch Hinaussteigen zum Kopfe und dem Fenster sich vor den Gasen umgeschützen können.

Die letzte Vorschrift des § 10 ist ja ganz gut, aber auch überflüssig, denn jeder Fabrikant wird dafür sorgen, daß seine Maschinen stets sauber gereinigt und geputzt werden. Die sonst entstehenden Kosten an Betriebsstörungen und Reparaturen sind dann viel höher als die für die kleine Mühe des Sauberhaltens. Das weiß jeder Fabrikant selbst.

§ 11 deckt sich wieder mit dem entsprechenden der preußischen Verordnung (§ II, 5). Ich kann aber auch hier nur wieder bedauern, daß nicht wenigstens die bayerische Verordnung neben den Wasserlöschern auch Eimer mit Sand zum Löschen in die Vorschrift aufgenommen hat, da beim Löschen mit Sand auch gleichzeitig die entsteigenden Dämpfe erstickt werden, was ja wie aus dem über § 9 Gesagten hervorgeht, die Hauptsache ist.

Den § II, 5 der preußischen Verordnung über Löscheinrichtungen vermisse ich in der bayrischen ganz. Es scheint dies übersehen zu sein und wird hoffentlich noch endlich geregelt.

Der Absatz 3 des § 12 fehlt leider in der preußischen Verordnung. Er ist daher als ein Fortschritt zu begrüßen, da gerade auf die Reinigung der Heizkörper in vielen Fabriken meist gar nicht geachtet wird.

Im § 13, der die Beleuchtung regelt, ist man leider von den preußischen Bestimmungen, die doch genug Spielraum lassen, abgewichen und hat außer elektrischem und Gasglühlicht noch die Verwendung anderer Lichtquellen zugelassen. Dies ist ein offenbarer Rückschritt und wäre besser vermieden worden. Wenn auch die Verordnung die Bestimmung enthält, daß die Flammen geschützt sein müssen, so lehrt doch die klare und knappe Bestimmung der preußischen Verordnung „offene Gasflammen und Petroleumlampen sind verboten" leider ganz. Dadurch kann immer wieder die ganze Sache umgangen werden.

Erst neuerdings hat der Brand in London gezeigt, daß ein solches Verbot sehr am Platze ist. Der stete Umgang mit der Gefahr stumpft das Gefühl für diese ab und macht selbst ältere Arbeiter — oft gerade diese am meisten — sorglos. Deshalb wäre es durchaus empfehlenswert gewesen, jeden offene Licht, zu welchem Zweck es auch sei, strikte zu verbieten.

Die Vorschriften der §§ 15 und 16 hätten ebenfalls sehr gut fortbleiben können, da sie teils selbstverständlich sind, teils sich gar nicht durchführen lassen. Der § 15 macht deshalb auch selbst schon den Vorbehalt, daß „diese Vorschrift keine Anwendung findet auf Arbeiten, bei denen das Auftropfen von Wasser aus technischen Gründen unzulässig ist." Die überwachenden Behörden können eher gar nicht beurteilen, ob und wo dieses Auftropfen aus technischen Gründen unzulässig bleiben muß. Das kann nur der Fachmann. Es ist hierzu nur nützen Reibereien mit Tür und Tor geöffnet.

Sehr erfreulich und empfehlenswert sind dagegen die Vorschriften des § 17 für die Fälle, die in früheren Verordnungen fehlen. Da vielfach auch in Zelluloidwarenfabriken noch Pressen im Gebrauch sind, die mit Gas geheizt werden, ohne jegliche Schutzvorrichtung vorhanden, hat diese Vorschrift die bestehende Lücke ausgefüllt und man kann nur wünschen, daß dies auch in anderen Verordnungen nachgeholt wird.

§ 20 enthält eine Vorschrift, die ich bisher in keiner Verordnung gefunden habe, die zwar für die größeren Städte ziemlich belanglos ist, für das platte Land aber von großem Nutzen sein kann. Diese Bestimmung, daß in jedem Betriebe der Arbeitgeber oder eine geeignete Person mit der Anstellung von Wiederbelebungsversuchen vermittels künstlicher Atmung vertraut sein muß, wird in den ersteren kaum zur Anwendung kommen, da hier die Feuerwehr rasch genug mit Sauerstoff zur Stelle sein kann. Auf dem Lande dagegen, wo dies meist nicht der Fall und der Arzt nicht so rasch zur Stelle zu schaffen ist, ist diese Vorschrift durchaus empfehlenswert und wird auch hier, wenn überhaupt, erst in Kraft treten.

Die Vorschriften des § 24 über offene Verkaufsstellen, die die preußische Verordnung überhaupt nicht kennt, entsprechen teilweise einem Wunsche der Arbeiter, den diese in einer Petition vom 8. März 1910 an den Reichstag ausgesprochen haben, und welche dieser am 17. Oktober 1911 dem Reichskanzler zur Berücksichtigung überwiesen hat.

In dieser Petition stellten unter Punkt 17 die Zelluloidarbeiter die Forderung auf, daß Zelluloidgegenstände in Handelsgeschäften nur in besonderen Räumen zum Verkaufe gestellt werden dürfen. Die Vorschriften des § 24 sind nun eigentlich nur eine Wiederholung der vorausgehenden und der schon lange bestehenden für leicht brennbare Flüssigkeiten. Daß aber der Forderung der Arbeiter nicht voll nachgekommen ist, mag daß auch die Behörden die Durchführung derselben für zu umständlich halten. Eine solche Vorschrift würde aber zum Nachteil nicht nur der Industrie, sondern vor allem der Arbeiter selbst ausschlagen, denn die meisten Handelsgeschäfte würden dann einfach diese Zelluloidwaren ganz fallen lassen und dafür Ersatz in anderem Material machen. Dadurch aber würde manche blühende Fabrik brach gelegt und ihre Arbeiter beschäftigungslos werden.

Eine sehr wesentliche Abweichung bringt dann § 27 Absatz 1, der die Anwendung der Vorschriften auch auf die bestehenden Fabrikanlagen, während die preußische Verordnung nur von neuen Anlagen spricht. Zwar enthält auch § 27 Absatz 2 eine gewisse Frist zur Beseitigung bestehender Mängel gewährt werden, resp. nach Abs. 3 vollständige Entbindung bei besonderen Schwierigkeiten oder unverhältnismäßig hohen Kosten eintreten. Was sind aber angemessene Fristen, besondere Schwierigkeiten oder unverhältnismäßig hohe Kosten? Das ist eine sehr heikle und individuelle Sache! Die überwachenden Behörden werden sich natürlich stets zu decken suchen und sich nur in den wenigsten Fällen überzeugen lassen, daß die Kosten unverhältnismäßig hoch, daß besondere Schwierigkeiten vorhanden sind und sich mehr auf die Durchführung aller Vorschriften dringen. Dies führt natürlich dann oft zu einer neuen Erschwerung des ganzen Betriebes.

Es wäre wert angebracht gewesen, einfach zu sagen, daß die bestehenden Betriebe nach einer bestimmten Frist, vielleicht nach 5 Jahren, ebenfalls den Bestimmungen unterworfen werden würden und bis dahin die Vorschriften durchgeführt haben müßten oder eher in neue, passendere Räume übersiedeln müßten. Dann hätten sie sich nach und nach darauf einrichten können, während sie jetzt meist unnütze Geld opfern und doch nur Flickwerk schaffen werden, daß wohl vor noch die Behörden befriedigt, so daß sie über kurz oder lang sich doch geeignetere Räume suchen müssen.

Die übrigen Vorschriften stimmen fast wörtlich mit denen der preußischen überein, resp. sind deren Abweichungen nicht so bedeutend, um sie hier zu erwähnen.

Wenn nun auch beide Verordnungen sich in vielem decken, so weichen sie doch in anderem, wie wir nun vorstehend Erläuterungen ersehen, wesentlich voneinander ab, so daß auf diesem Gebiete jetzt eine Zersplitterung vorhanden ist, die man nur bedauern kann. Der in Bayern wohnende Fabrikant kann doch, da wir nur einen Deutschen Reich haben, verlangen, daß ihm das Leben nicht schwerer gemacht wird, wie dem preußi-

schen oder sächsischen usw. und umgekehrt gleichfalls. Es wäre schon aus diesem Grunde wünschenswert, wenn die Reichsregierung sich veranlaßt sähe, einer so blühenden Industrie entgegenzukommen und einheitliche Bestimmungen für alle Teile des Reiches zu schaffen, denn die Verhältnisse dieser Industrie liegen ja in Süddeutschland nicht anders wie in Norddeutschland.

Hoffentlich können wir in absehbarer Zeit eine derartige Verordnung zum Nutzen für die ganze Industrie begrüßen.

Ueber die Bestimmung der Mineralstoffe (Füllstoffe) in Kautschukwaren.

Von K. Ober-Stabsapotheker Utz, Vorstand der chemischen Abteilung der hygienisch-chemischen Untersuchungs-Station des I. Armee-Korps, München. (Schluß.)

Zur quantitativen Bestimmung von Blei und Zink in Gummiwaren empfiehlt J. Bonn (Apoth.-Ztg. 1907, 1185) folgendes Verfahren: Man zerstört etwa 1 g des zu untersuchenden Gegenstandes in einem getäumigen und bedeckten Porzellantiegel durch Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure. Der schmierige Röckstand wird mit einem Gemisch von Natriumkarbonat und Salpeter gut gemischt und im bedeckten Tiegel vorsichtig geschmolzen. Die erkaltete Masse wird mit Salpetersäure ausgezogen, das Filtrat zum Trocken verdampft, der Rückstand unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure in Wasser gelöst und die Bleilösung mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte gefällt. Nach mehrstündigem Absetzen filtriert man ab, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure aus, bis alle löslichen Anteile entfernt sind, und verdrängt alsdann aus dem Niederschlage die Schwefelsäure durch Alkohol. Nach dem Trocknen verfährt man dann in bekannter Weise. — Die Lösung von schwefelsaurem Zink wird zunächst mit Natriumkarbonat neutralisiert, dann mit Essigsäure angesäuert, mit hinreichender Menge Ammoniumrhodanid versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man läßt im geschlossenen Kolben absetzen, wäscht den Niederschlag mit 5% Ammoniumrhodanid enthaltendem Schwefelwasserstoffwasser anfangs durch Abgießen, schließlich auf dem Filter mit Schwefelwasserstoffwasser unter Bedeckung des Trichters aus. Man löst die noch feuchte Zinksulfid in Salzsäure, wäscht das Filter zunächst mit Salzsäure, dann mit heißem Wasser nach, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen und fällt nunmehr das Zink vorsichtig mit Natriumkarbonat. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen wird es als Zinkoxyd gewogen und als Zink berechnet.

H. Kühl (Südd. Apoth.-Ztg. 1911, 135) läßt zur Bestimmung des Zinks eine genau gewogene Menge des zu untersuchenden Gegenstandes (etwa 2 bis 3 g) mit 3 bis 4 g eines Gemisches gleicher Teile Soda und Salpeter aufschließen. Die Schmelze wird in der Siedehitze in Wasser gelöst, nach dem Absetzen gießt man durch ein glattes Filter ab, der Rückstand wird dann dreimal mit etwa 100 ccm Wasser ausgekocht. Darauf löst man den Rückstand in etwa 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 1). Die Lösung wird unter Benutzung des verwendeten glatten Filters in einem 500 ccm fassenden Meßkolben filtriert, mit heißem Wasser nachgewaschen und zur Marke aufgefüllt. 100 ccm des Filtrates werden mit Ammoniak alkalisch gemacht, die Lösung dann mit Essigsäure angesäuert und mit Natriumazetatlösung versetzt. Schwefelwasserstoff fällt bei Gegenwart von Natriumazetat Zink quantitativ. Der Niederschlag wird dann in der bekannten Weise weiter behandelt. — Zur Bestimmung von Blei wird nach dem Entfernen des Zinks aus dem Schwefelwasserstoffniederschlag dieser in einer gut glasierten Porzellanschale mit gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade bei 50 bis 60° digeriert, nach etwa 5 Minuten der Rückstand abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Trichter verdampft, darauf mit etwas heißem Wasser aufgenommen und dann nach Treadwell weiter gearbeitet.

Als einfachste Methode zur Bestimmung von Blei habe ich die Ermittlung durch Elektrolyse gefunden. Man löst die nach einem der bekannten Verfahren erhaltene Schmelze in Salpetersäure und verdünnt mit Wasser, so daß die Flüssigkeit schließlich 20 Volumprozent Salpetersäure enthält. Diese Lösung erwärmt man zweckmäßig auf 60 bis 65° und elektrolysiert mit einer Stromdichte $ND_{100} = 1,5$ Ampère. Will man bei gewöhnlicher Temperatur die Bestimmung vornehmen, so ist nur ein Zusatz von 10 Volumprozent Salpetersäure erforderlich; die Stromdichte beträgt dann $ND_{100} = 0,05$ Ampère. Das Blei schlägt sich dabei als schwarzbraunes Bleisuperoxyd auf der Anode nieder. Wenn die Fällung beendet ist, wovon man sich leicht überzeugen kann, so wird der Niederschlag auf der Anode, ohne daß der Strom unterbrochen wird, mit Wasser ausgewaschen und bei 200° getrocknet. Bleisuperoxyd mal 0,866 = Blei in der angewandten Menge des untersuchten Gegenstandes. Will man das erhaltene Bleisuperoxyd nicht längere Zeit trocknen, sondern das Blei rasch ermitteln, so erhitzt man das Bleisuperoxyd vorsichtig mittels einer Bunsenflamme, wodurch es in gelbes Bleioxyd übergeführt wird und als solches gewogen werden kann. Der Faktor ist in diesem Falle 0,9282.

Der Niederschlag von Bleioxyd läßt sich von der Elektrode leicht entfernen, wenn man diese in eine verdünnte Salpetersäure bringt und etwas erwärmt. Auch der Niederschlag von Bleisuperoxyd läßt sich leicht von der Elektrode wieder entfernen, wenn man die Elektrode in eine verdünnte Salpetersäure hängt und der letzteren etwas Oxalsäure, Zucker, Alkohol, Formaldehyd oder Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt.

Zur Bestimmung des Bleis durch Elektrolyse verwendet man am besten einen Apparat in der Zusammenstellung, wie sie A. Classen in seinem bekannten Werke „Quantitative Analyse durch Elektrolyse" beschrieben hat. Da aber nicht viele Untersuchungsanstalten und Laboratorien in der Lage sein werden, sich diese immerhin ziemlich kostspieligen Vorrichtungen zu beschaffen, so sei hier eine sehr einfache Apparatur etwas eingehender beschrieben, die von S. Hotzmann (Pharm. Zentralhalle 1908, XLIX, 417 u. ff.) für den gleichen Zweck angegeben wurde. Das Schmelzen wird mit Salpetersäure von 10 Volumprozenten übergossen, so daß die Platinschale bis zu ⅔ ihres Inhaltes gefüllt ist. Die zur Aufnahme des Bleisuperoxydes dienende Elektrode, eine kleine Platinschale, wird nach der Angabe von Classen durch ein Sandstrahlgebläse an der Außenseite mattiert. Die so vorbereitete Elektrode wird an einem Filtriergestell in folgender Weise aufgehängt: Durch einen Flachkork von einem dem Lumen der hinteren Platinschale entsprechenden Durchmesser werden in der Mitte drei isolierte Kupferdrähte, sog. Kitzeldrähte, von etwa 30 cm Länge geführt, deren etwa 10 cm lange Enden an drei möglichst weit auseinanderliegenden Stellen um den Rand der Korkes von unten nach oben gebogen werden. Die äußeren Enden steckt man in die Oberseite des Korkes. Zweckmäßig erscheint die Anspeisung des Korkes an einer oder mehreren Stellen mittels einer Kneifzange, um die Schale später bequem mittels Zange oder Pincette vom Kork abnehmen zu

können. Die drei aus der Korkmitte nach oben ragenden isolierten Drähte mit ihren blanken Enden werden zusammengedreht und in einer Entfernung von 5 bis 7 cm vom Flachkork in einer Klemme oder in einem Ring des Filtergestelles mit einem entzweigeschnittenen Flaschenkork festgeklemmt. Durch den nun folgenden Anstecken der mittleren Platinschale auf den Flachkork ist eine gut leitende Verbindung dem Kupferdrahtnetz mit dem Platin hergestellt. Das Festklemmen der drei isolierten Drahtenden am Flaschenkork bedingt eine strenge Isolierung vom Filtergestell. Unterhalb des in der vorteilhaft angegebenen Weise vorbereiteten Systemes wird auf einen blanken am Filtergestell festgeklemmten Ring die große Platinschale mit über ein untersuchbaren bleihaltigen Lösung gestellt. Durch Einsenkung der am Kork stecknden metallenen kleinen Schale in die großen Schale ist alles zur Elektrolyse vorbereitet. Da nicht überall eine Akkumulatoren Batterie mit niedriger Spannung wie sie für die Elektrolyse des Blutes benötigt ist (= 0,04 bis 0,05 Ampère) zur Verfügung steht, benutzt man die Leitzulage beinahe überall vorhandenen Lichtleitung von 110 Volt Gleichstrom. Dies geschieht in der Weise, daß zwei fünfkerzige Glühlampen von 0,18 bis 0,2 Ampère Stromverbrauch und eine vierkerzige zu 0,3 Ampère in Reihenschaltung (= Serienschaltung) als Widerstand verwendet werden. Das in dem hintereinander geschalteten System — Minus Pol der Lichtleitung, 1., 2., 3. Glühlampe, große Platinschale, kleine Platinschale, Plus-Pol der Lichtleitung — herzustellende Stromdichte beträgt bei Verwendung einer mit kleinen anderen Zwecken dienenden Widerstandslampen etwa 0,03 bis 0,05 Ampere. Bei Verwendung stärkerer Lampen, deren Widerstand etwas größer ist, dauert die Fällung etwas länger. Zur Fällung von 0,1 g Blei als Bleisuperoxyd sind durchschnittlich 15 bis 20 Stunden benötigt, weshalb zu empfehlen ist, daß die in Anwendung gelangten Mengen der zu untersuchenden Gummigegenstandes nicht viel mehr als etwa 0,1 g Blei enthält. Zweckmäßig läßt man die Bestimmung über Nacht gehen und findet morgens die Fällung beendet. Das Ende der Fällung wird in üblicher Weise erkannt. Am zweckmäßigsten erweist sich nach den Versuchen von Holzmann das um einige Millimeter tiefere Eintauchen der Plus-Elektrode in die zu untersuchende Flüssigkeit. Zeigt sich nach Verlauf von einer halben Stunde keine neue Fällung mehr (Bräune oder Schwefelfärbung der Elektrode), so ist der Prozeß als beendigt zu betrachten. Die Plus Elektrode wird nun am Filtergestell um etwa 10 cm höher geschoben und so nimmt die Ausspülungen des Korkes mit einer Zange von diesem abgenommen, nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther trocknet man sie 15 Minuten im Trockenschränkchen bei ungefähr 100°. Die letzten Reste der dem Niederschlage anhaftenden Wassers werden durch Erhitzen der Platinschalen von innen bei ganz kleiner Flamme und unter geeigneter Hin- und Herbewegung entfernt, wobei besonders darauf zu achten ist, daß die Schale nicht zum Glühen kommt.

Die Bleibestimmung in vorerwähnten Bleipräparaten mittels der Elektrolyse hat vorzügliche Resultate ergeben. Bemerkt möge werden, daß zu allen Bestimmungen je 0,1 g des betreffenden Präparates verwendet wurde.

Bleioxyd und Bleiweiß lösen sich leicht in der mit dünnem Salpetersäure, auch das Bleichromat löst sich beim Erhitzen in der letzteren mit, die Lösungen können dann ohne weiteres der Elektrolyse unterworfen werden. Die Mennige lösen sich dagegen nur teilweise auf unter gleichzeitiger Abscheidung von braunem Bleisuperoxyd, um dieses in Lösung zu bringen, legt man das mit dünnen Salpetersäure etwas Wasserstoffsuperoxyd oder etwas Formaldehyd hinzu; die Lösung geht dann leicht und rasch vor sich.

Präparat	Durch erhaltenen Bleisuperoxyd g	Entsprechend Blei in %
Mennige I	0,0937	61,14
„ II	0,0939	61,26
„ III	0,0976	64,38
„ abgeschlämmt zu I	0,1056	69,16
„ „ „ II	0,1060	69,60
„ III	0,0741	48,43
„ IV	0,0846	55,74
„ V	0,0661	43,10
„ VI	0,0432	27,11
„ c	0,1016	66,56
„ 0 a	0,1315	86,16
„ 0 b	0,0965	63,17
„ extrafein	0,1072	62,84
„ rot I	0,1[illegible]15	67,26
„ rot II	0,[illegible]06	63,11
„ orange In	0,1[illegible]50	98,63
„ 1	0,0924	49,58
„ 2	0,1090	94,26
Bleiweiß, rein	0,0873	73,60
„ extrafein	0,0573	50,05
„ superfein	0,0160	61,62
„ fein	0,0388	33,48
„ rein I Pulver	0,0948	81,80
„ „ II	0,0911	61,86
„ III	0,0309	20,17
Kinnabarweiß	0,0930	80,54
Mennige (Bleioxyd)	0,1079	92,46
Bleichromat	0,0751	65,04

Aus den oben angeführten Zahlen geht hervor, daß unter den Bezeichnungen „Bleiweiß, Bleimennige" usw. Produkte von sehr verschiedenem Gehalt an Blei und somit von stark variierender Reinheit in den Handel gebracht werden. Berücksichtigt man diese Tatsache, so ist es ohne weiteres klar, daß man aus dem bei einem Gummigegenstand festgestellten Bleigehalte nicht ohne weiteres in allen Fällen die angewandte Menge des als Füllmittel für den Kautschuk verwendeten ursprünglichen Bleipräparates berechnen kann.

Zur Bestimmung von Antimon verfährt man nach B. Wagner (Chem. Zeitg. 1906, 30, 625; d. Zeitschr. f. Untersuchg. d. Nahrgs. u. Genußm. 1907, 13, 225) folgendermaßen: In einem Porzellantiegel werden 0,5 bis 1 g möglichst fein zerschnittenen oder gepulverten Kautschuks in der doppelten Menge eines Gemisches von 1 Teil Natriumnitrit und 4 Teilen Kaliumkarbonat gleichmäßig verteilt und noch mit einer 3 mm hohen Schicht des Salzgemisches überdeckt. Man erhitzt anfangs gelinde bei bedecktem Tiegel, dann stärker ohne Dunkel, doch so, daß die entweichenden Dämpfe nicht in Brand geraten, schließlich bis zum Beginn des Schmelzens. Nach Zusatz von 1 bis 2 Messerspitzen fein gepulverten Kaliumnitrats wird weiter bis zum Schmelzen erhitzt, bis jede Spur unverbrannter organischer Substanz entfernt ist. Die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung der Schmelze wird zum Siedens erhitzt, das Filtrat warm mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag im Asbestfiltrierrohr gesammelt, im Kohlensäurestrom getrocknet, geglüht und als Sb_2S_3 gewogen. Vermutet man noch andere Metalle, so sammelt man den Salzniederschlag einmal auf einem Papierfilter, löst in Schwefelammonium und fällt das Filtrat mit Salzsäure.

F. Jaenicke (Gummi-Zeitg. XXII, 1907/8, 389) empfiehlt für die Bestimmung des Antimons in nachstehender Weise zu arbeiten: Es wurde in Betracht gezogen, daß die Bestimmung des Sulfids auf gewogenen Filter nebst nach gründlicher Extraktion mit Schwefelkohlenstoff nicht sehr zuverlässig ist und deshalb die schwarzes Trisulfid im Goochtiegel oder in Asbestfiltrierröhren durch Erhitzen im Kohlensäurestrom mit Zeit und Vorsicht verlangt. Er hat deshalb die absolut sichere Bestimmungsmethode als glühbeständiges Antimontrioxyd angewendet. Zu diesem Zwecke wurden etwa

Digitized by Google

0,2 g des mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Produktes im Porzellantiegel unter einem durchbohrten Uhrglas mit rauchender Salpetersäure vorsichtig oxydiert und weiterhin in bekannter Weise behandelt. Das so erhaltene Antimonpentoxyd enthält selbstverständlich noch alle etwa vorhandenen Mineralbestandteile. Da aber Antimonverbindungen beim Erhitzen mit Chlorammonium als Antimontrichlorid flüchtig sind, während z. B. reines Kalziumsulfat mit Chlorammonium auch nicht im geringsten verändert, so kann man mittels der Methode das Antimon durch Differenz und gleichzeitig direkt die Mineralbestandteile bestimmen. — Die direkte Bestimmung der mineralischen Verunreinigungen wurde derart vorgenommen, daß man das Ausgangsmaterial oder die vom freien Schwefel befreite Substanz mit Salzsäure in einem Schale auf dem Wasserbade eindampfte. Wenn viel freier Schwefel enthalten ist, so erhärtet sich der Rückstand durch Bildung von Antimontrisulfid. Man oxydiert sodann mit einigen Tropfen Salpetersäure. Den oxydierten Rückstand eximiert man mit Salzsäure und etwas Weinsäure auf, filtriert von den unlöslichen Kieselsäure ab, fällt das Antimon im Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtriert wiederum, ohne das Antimon zu bestimmen, und scheidet Kalzium und etwaige andere Mineralbestandteile nach bekannter Methode ab.

Die qualitative Bestimmung des Goldschwefels und des Zinnobers in vulkanisierten Gummiwaren erfolgt nach Frank und Jacobsohn (Gummiztg. 1909, 23, 1046) in der Art, daß man eine gewogene Menge der klein geschnittenen Kautschukprobe in einem kleinen Schälchen, wie bei einer Schwefelbestimmung zuerst mit Salpetersäure ewärmt, eindampft und dann unter vorsichtigem Kaliumchloratzusatz, noch mehrmals mit Salpetersäure und dem Wasserbade einengt und schließlich die Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure vertreibt. Nun nimmt man mit Salzsäure auf und filtriert heiß nach dem Verdünnen mit Wasser. Hierbei ist häufig die genügend zerstörte organische Substanz hindurch, weil die schmierigeleimige Masse die Filterporen verstopft, teilweise auch durch das Filter geht und das Filtrat trübt. Dieser Uebelstand kann man vermeiden, wenn man den Kautschuk durch wiederholte Behandlung mit heißem rauchenden Salpetersäure und Kaliumchlorat in einem mit einem Uhrglas bedeckten Erlenmeyerkolben vollständig zerstört. Der Filterrückstand, die außer der Hauptmenge der organischen Substanz noch die etwa vorhandenen erdigen Silikate und Bariumsulfat enthält, wird in gewöhnlicher Weise verascht und zur Wägung gebracht. Im Filtrat wird die Säure zum größten Teil abgedampft und mit Schwefelwasserstoff in der Hitze das Quecksilber und das Antimon gefällt, hierbei empfiehlt sich ein ziemlich starker Zusatz von Chlorammonium. Das Quecksilber- und Antimonsulfid werden gemeinsam durch ein gewogenes Filter oder durch einen Porzellantiegel filtriert, mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether zur Entfernung des freien Schwefels ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Alsdann wird der Antimonsulfid in bekannter Weise mit Ammoniumpolysulfid herausgelöst und dann entsprechend schwarze Quecksilbersulfid in derselben Weise wie vorher ausgewaschen und zur Wägung gebracht. Zur Kontrolle der Antimonbestimmung empfiehlt es sich, das antimonhaltige Ammoniumsulfidfiltrat in einem Schälchen oder Tiegel zu verdampfen, mit Salpetersäure zu Antimonpentoxyd zu oxydieren und in dieser Form zu wägen.

Frank und Bickmann (Gummiztg. 1910, 24, 554) arbeiten bei der Bestimmung von Zinnober und Goldschwefel in folgender Weise: 0,5 g der hart oder weichkautschukartigen Masse werden mehr oder weniger zerkleinert, mit 10 g Ammoniumpersulfat in einem Rundkolben von 100—150 ccm Inhalt gebracht und 10 ccm rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 darüber gegossen. Nach kurzer Zeit ist die Hauptreaktion vorüber; man muß nun durch mäßiges Erhitzen auf dem Sandbade weiter geführt werden, bis die Inhalte Gasentwicklung vorüber ist, was nach 15—20 Minuten sicher der Fall ist. Finden sich dann noch rote Mineralteilchen in der Flüssigkeit, so muß man im Verlaufe von weiteren 10—15 Minuten noch 2—3 g Ammoniumpersulfat in Form der üblichen Kristallchen einzeln in den Reaktionsgemisch einbringen. Nach vollendeter Reaktion und wenn die Salpetersäure — erforderlichenfalls durch Erhitzen — abgeraucht und die Schmelze wasserklar ist, läßt man die Masse erkalten, sie erstarrt dann in einer weißen Kuchen, der nach leichtem warmem Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure, löst. Dabei löst sich allen auf bis auf den unlöslichen Mineralbestandteile, die Mischung. Von diesen wird abfiltriert, reichlich verdünnt und in üblicher Weise die Bestimmung des Sulfids, bezw. Oxyds zu Ende geführt. Für technische Zwecke genügt es meistens, Quecksilber und Antimon als Sulfide zusammen zu fällen, qualitativ von Schwefel zu befreien und zusammen zu wägen und dann das Antimon durch Polysulfid herauszulösen und das Quecksilbersulfid, nachdem wieder der Schwefel herausgezogen wurde, zurückzuwägen.

Ernst nicht angeschlossen, daß sich die Bestimmung des Antimons und des Goldschwefels einer elektrolytischen Wägung durchführen läßt; ich habe ein Zeit dieserhalb hohe Vermuthe in Angriff genommen und werde mich Abschluß meiner Untersuchungen an dieser Stelle darüber ausführlicher berichten.

Referate.

Häpfner und Emmerling: Technische Kasseine, ihre Untersuchung und Darstellung. (Chemiker-Zeitung.)

Die Anforderungen an ein Kasein für technische Zwecke differieren je nach Verwendung für Gelatine, Leim, Klebstoffe. Für die Beurteilung ist natürlich der wirkliche Kasein-Gehalt maßgebend, dieser spielt auch Ausbeute, daher Beschaffenheit und Preis der Ware eine wichtige Rolle. Technisches Kasein soll unter Berücksichtigung größter Sauberkeit und Sorgfalt aus frischer Milch durch Säurung hergestellt, gut gewaschen und getrocknet sein, es soll nicht schmutzig gelb, sondern möglichst weißgelb aussehen und keine mechanischen Verunreinigungen erkennen lassen. Der Versuch guter Kasein soll frisch, nicht ranzig oder muffig wie und keinesweges an Käse erinnern. Nach Behandlung mit Nitrit dürfen bei nicht eigenem Stehen keine ungelösten festen Partikel bezw. Gelatine sondern ein ganzen Menge nur eine klare Lösung von zäher fadenziehender Konsistenz bilden.

Analysengang im technischen Kasein: Zur Bestimmung des Wassergehalts werden 5 g in einer Nickelschale abgewogen und bei 100—105° C. (nicht höher) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; etwa 4 Stunden genügen für konstantes Gewicht. — Für Fettbestimmung wird das Soxhlet-Verfahren oder Soxhlet-Extraktion mit Aether + Petroläther empfohlen. — Zur Bestimmung der Asche (Mineralstoffe) in technischen Kaseinen werden 1—3 g der fein zerschnittenen Substanz in einer Quarzschale abgewogen, zunächst verkohlt und mit Wasser ausgelaugt, nach Durchleiten Einauf den Rückstand mit Ammoniumnitratlösung bis zur Weiße, dampft den wässrigen Auszug ein, trocknet bei 110° C. und wägt. Sie ist nicht schwer verzehrbar und zeigt im allgemeinen weiße Asche. Lakmusfarbe verbrennt nicht, besitzt aber einen bedeutend höheren Aschengehalt. — Zur Bestimmung der freien Säure werden nach Lunge 10 g Kasein mit 100 ccm Wasser geschüttelt (Zeit des Schüttelns und Temperatur berücksichtigen), filtriert, 50 ccm des Filtrats mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit n/10 Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. — Milchzucker wird nach Kjeldahl bestimmt. Indem man 0,5 g des feingepulverten Kaseins unter Hinzufügung von 25 ccm konzentrierter H_2SO_4 8 g

Digitized by Google

wasserfreies K_2SO_4 und einem Kügelchen Quecksilber in dem bekannten langhalsigen Kolben verbrennt, das überdestillierende NH_3 in 25 ccm n/5 Schwefelsäure auffängt und bei nicht verbrauchte Säure mit n/5 Lauge und Kongorot als Indikator zurücktitriert. — Durch Bestimmung der Lös ...

Stickstoffgehalt. Man kann die Kaseine nicht auf Grund der N-Bestimmungen allein beurteilen, da es sich hier nicht um chemisch-reine Ware handelt, sondern um technische Materialien. Gewöhnlich rechnet man den in den fett- und nachenfreien Trockensubstanz gefundenen Stickstoff durch Multiplikation mit einem bestimmten Faktor (bei ... resp. 6,38) auf den Kaseingehalt um. Es ist noch weiter zu untersuchen, ob die Berechnung technischer Kaseine mit Hilfe eines Stickstoffwertes befriedigende Resultate gibt und wie dann Zahl bestimmt sein muß. —

Patow: Die Darstellung der Dextrine und ihrer Verwendung (Chem. Ztg.). Unter dem Namen „Dextrin" wird in der Technik eine große Menge von Stärke-Abbauprodukten zusammengefaßt, welche sowohl in ihren Eigenschaften als auch in ihrer Zusammensetzung sehr große Verschiedenheiten zeigen. Diese Verschiedenheit wird bedingt durch die Art und Qualität des Rohmaterials und durch die Art der Herstellung. In technischem Sinne verstehen wir unter „Dextrin" alle jenigen Stärke-Umwandlungsprodukte, welche auf Jod blauviolett bis rot reagieren, in kaltem Wasser teilweise oder ganz in diesem Wasser unlöslich löslich sind und neben Dextrin mehr oder weniger große Mengen von löslicher Stärke und Dextrose enthalten. Das Rohmaterial für Dextrin bildet der Stärkemehl aus Kartoffeln, Mais, Manioka und Weizen. Die Dextrinierung erfolgt rein durch Verfahren: Rösten der Stärke mit oder ohne Säurezusatz, Kochen der Stärke mit verdünnter Säure und Einwirkung von Diastase auf die Stärke. Für die Industrie hat hauptsächlich das Röstverfahren Wert. Das Röstverfahren ohne Säurezusatz unterscheidet sich von dem mit Säurezusatz dadurch, daß bei dem ersteren das Stärkemehl ohne jede Vorbehandlung dem Röstprozeß unterworfen wird, und daß die Temperaturen während des Röstens der Stärke wesentlich höher als die der letzteren sind. Im allgemeinen ist unterscheidet man bei dem Rösten der Stärke folgende fünf Abschnitte: 1. Die Vorbehandlung, das Präparieren des Stärkemehls, 2. das Rösten der Stärke, 3. das Kühlen, 4. das Befeuchten, 5. das Sichten des Dextrins. — Das Dextrin enthält im Mittel etwa 12% Wasser, 8% Dextrin und 0,3% Asche, der Saccharogehalt entspricht etwa 3 ccm n/10 Natronlauge auf 100 g Dextrin. Das in kaltem Wasser Lösliche schwankt in sehr großen Grenzen, weißes Dextrin wird mit 20—70% Löslichkeit (im Mittel 40%) hergestellt, blondes Dextrin ist bis etwa 97% löslich und gelbes Dextrin soll in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser fast klar löslich sein. — Die Verwendung des Dextrins ist eine sehr mannigfaltige. In der Hauptsache wird Dextrin in der Textilindustrie benutzt, in der Kattundruckerei zum Anmachen und Verdünnen der Farben, zur Appretur von Stoffen, Leinen und Baumwollwaren. Ferner werden aus Dextrin hergestellt: Flüssige Kaltleime, rosischer Leim, Universalleim, Amylin (Ersatz für Gummi arabicum), Salchum (für Kartonnagenfabriken zu Gummierzwecken). Dextrin wird verwendet für Klebgummierung, zum Gummieren von Briefumschlägen usw., für Albumenleime in den verschiedensten Formen und Farben, zum Stärken von Wäsche etc. und Stoffen, bei Dextrin Verwendung in der Kristall-Gummifabrikation und in der Zündholzfabrikation. — Die jährliche Produktion an Dextrin beträgt in Deutschland etwa 300 000 dz im Werte von über 6,6 Mill. Mark, die Hauptausfuhrgebiete für Dextrin sind Großbritannien und die Vereinigten Staaten von Amerika. —

E. J. Fischer: Die Vulkanfiber, ihre Herstellung und Verwendung (Gummiwelt).

Seit etwa 35 Jahren gelangt unter dem Namen Vulkanfiber, Vulcanized Fibre, Fibrit usw. in Amerika zuerst hergestelltes Material von technisch wertvollen Eigenschaften auf den Markt, welches als Ersatzstoff für Hartgummi, Horn usw. zahlreichen Spezialzwecken Eingang gefunden hat. Zu ihrer Herstellung wird Zellulose (Baumwollfasern oder Holzzellulose) durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln (etwa H_2SO_4 oder $ZnCl_2$) teilweise in den gelösten Zustand übergeführt (pergamentiert) und alsdann durch Pressen unter hohem Druck zu einer festen Masse wieder zusammengepreßt. In Amerika verwendet man vielfach eine Chlorzinklösung von 65 bis 70° Bé, wovon man etwa 4 kg auf 1 kg Zellstoff benutzt, man wäscht dann die Masse mit reinem Wasser so lange nach, bis die Masse von überschüssigen Chloriden frei ist. Bei Waschwässer verwendet man so lange, bis sie eine Konzentration von 30—40° Bé haben, dann fällt man daraus durch Sodazusatz Zinkkarbonat aus, das man als solches verkauft oder in Chlorzink zurückverwandelt. Die mit Zn Cl_2 behandelte Zellstoffmasse ist sehr hygroskopisch und muß längere Zeit (1—2 Tage) der Einwirkung eines Gemisches aus conc. HNO_3 und conc. H_2SO_4 ausgesetzt, hierauf gründlich mit Wasser gewaschen werden. — In manchen amerikanischen Fabriken dient noch als Pergamentierungsflüssigkeit ein Gemisch aus Chlorzink mit Schwefelsäure, durch welches die Zellulosebehälter in Form dünner Papierbogen gehängt, hierauf schichtenweise übereinander gelegt und fest zusammengepreßt werden. Die schichtenweise übereinander gelegten einzelnen Bogen werden darauf langsam getrocknet und zwischen gehärteten Walzen gepreßt. — Nach vorstehendem Verfahren erhält man harte Vulkanfiber, um diese in eine oder Elastik Vulkanfiber zu gewinnen, setzt man der dehydrierten Masse Faserstoffe zu und verknetet das Preßgut nicht mit siedendem Wasser aus. — Die harte Vulkanfiber hat eine horniartige homogene sehr harte Masse vom spez. Gew. 1,3, welche nicht springt oder bricht, hohe Hitzegrade aushält und auch hohen Druck ertragen; sie läßt sich gut durchbohren, ist jedoch in der Wärme nicht plastisch. Eine gummiartige Vulkanfiber wird nach dem D. R. P. 218649/907 von F. Adamus hergestellt. — Die Vulkanfiber läßt sich beliebig färben, polieren usw. Nach D. R. P. 241?/5 (Ind. sollen Vulkanfiberplatten zur Behandlung mit Lederpolitur dadurch geeignet gemacht werden können, daß man sie vorher erwärmt. — Vulkanfiber wird durch starke Hitze zu teilweise fast nach Hagater Berührung, oberflächlich zersetzt; durch starke Lauge wird hierüber etwas rascher angegriffen, indem zuerst das Material in den Quellungszustand versetzen. Gegen Wasser ist die Vulkanfiber unempfindlich; sie dauert allerdings erst nach längerem Verweilen unter Wasser, z. B. nach 1/2 Stunden, um 10% zunehmen, wobei sie starken Aufquellen stattfindet. Die große Hygroskopizität ist für sie die Verwendungsgebiete der Vulkanfiber der größte Nachteil bei ... Material. — Vulkanfiber ist ein schlechter Wärmeleiter und läßt sich nur schwierig entzünden; beim Erhitzen entstehen zunächst Rauchwolken, dann Blasen, die mit explosionsartigem Knall zerplatzen, dann erst kommt Wasser hin. Als elektrisches Isoliermaterial darf Vulkanfiber für Hochspannung nur unter Öl angewendet werden, bei Schwachstrom nur bedingungsweise. Sonst haben sowohl die harte als lederartige Vulkanfiber vielfache Anwendung. —

Hildebrand: Ersatzstoffe für Terpentinöl und deren Herstellung. (Neuere Erfindungen und Erfahrungen).

Der deutsche Schutzverein der Lack- und Farbenindustrie in Berlin hat folgendes festgesetzt: „Unter Terpentinöl ist ein unverfälschtes Terpentinöl zu verstehen, jedweder Zusatz von Mineralölen usw. gilt, rechtswidrig sind mehr die Bezeichnung „Terpentinöl". Ein Terpentinöl-Ersatz darf nicht mehr als „Terpentinöl" oder unter einer Bezeichnung, die den Glauben erweckt, es diese Terpentinöl vor, verkauft werden. Ersatz darf nicht einfach als Terpentinöl bezeichnet werden. Terpentinölersatzmittel hält die Bezeichnung „Terpentinöl" nur in Verbindung mit einem recht irreführenden Phantasienamen tragen. Als irreführende Bezeichnungen sind besonders zu nennen: a) Herkunftsbezeichnungen, d) Eigennamen oder Firmenbezeichnungen und e) Verstümmelungen des Wortes „Terpentinöl". Als „synthetisches" Terpentinöl bezeichnete Produkte müssen wirklich synthetisches oder auf künstlichem Wege dargestelltes echtes Terpentinöl sein. Die Bezeichnung „chemisch reines Terpentinöl" ist unzulässig, da es solches nicht gibt."

An nächster den Terpentinölen stehen und als bester Ersatz sind zu bezeichnen die Kienöle, weil sie ja im wesentlichen aus denselben oder doch ähnlichen Materialien wie letzteres hergestellt werden, während nach anderen Verfahren welche die von den echten Terpentinölen abweichende Zusammensetzung und die besonderen Eigenschaften des Kienöls bedingen. Letztere enthalten zwar auch die wirksamen Bestandteile der Terpentinöle, nämlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe, unter welchen das Pinen der wichtigste ist, aber in geringerer Menge und auch mit anderen Eigenschaften als die des natürlichen Terpentinöles, nebenbei enthalten die Kienöle auch noch Kresole und ähnliche Stoffe als Verunreinigungen. Den Kienölen stehen chemisch nahe die bei mittleren Temperaturen siedenden Hartölen. Das Ind. Ind. leistete bestehen zwar ebenfalls aus Terpenen, die aber andere Eigenschaften besitzen als die in den echten Terpentinölen vorkommenden, außerdem enthalten sie noch nachteilig wirkende Harzöle. — Die aus der Klasse der sogenannten Destillate stammenden Terpentinöl-Ersatzstoffe enthalten überhaupt keine Terpene, sondern bestehen in der Hauptsache aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffen der Paraffin- oder Benzolreihe. — Wichtig für ein guten Terpentinölersatzmittel ist eine genügende Lösungsfähigkeit, sowie Verdunstungsfähigkeit und Verharzungsgrad. — Es gelingt, Mischungen von Terpentinöl mit Benzin oder Mischungen mit Benzinen und zyklischen Kohlenwasserstoffen von geringerer Verdunstungsschnelligkeit und Lösungsfähigkeit herzustellen, welche für verschiedene Zwecke ebenso geeignet sind wie das reine terpenhaltige oder synthetische Terpentinöl. — (Näheres über Terpentinöl und Ersatzmittel siehe diese Zeitschrift 1912, Nr. 2, S. 21). —

H. Ost: Die Azetolyse zu Dextrinersatz. (Chemiker-Ztg. 1912, S. 1004).

Beim Azetylieren von Zellulose mit Essigsäureanhydrid und etwas konzentrierter Schwefelsäure verläuft eine gleichzeitige Hydrolyse. Die hydrolytische Wasseraufnahme kann weit sicherer als durch die Elementaranalyse durch die Zunahme der Essigsäurehalle der Ester nachgewiesen werden. Das Azetat eines Dextrins $C_6H_{10}O_5$ (mit 32 Hydroxylen) enthält 64,4% Essigsäure gegen 62,5% der Zelle-

Digitized by Google

lomtrinitrat, das Zellobiosoctotrinitrat 70,8% und Dextrosepentanitrat 75,9%. Die Acetolyse der Zellulose ist mit Sicherheit bisher nur bis zum Zellobiosoctotrinitrat gelungen. Gut dürfte die Acetolyse bis zum Dextrosepentanitrat durchführbar sein. 1 Teil Zellulose wird mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid, dem 20% konz. Schwefelsäure zugegeben sind, 2 Tage auf 40 bis 11° C erwärmt. Bei Verwendung von 4% dieser Schwefelsäure und einer Menge von 10—15° C erwärmt werden. Beim Eingießen in Wasser fallen nur geringe Mengen von Zellobiosoctotrinitrat und bei einer Hexosehydratzahl. Durch Aethan läßt sich aus der wässrigen Flüssigkeit Gemenge von Dextrosepentanitrat, tetra und trinitrat ausziehen, welches durch wiederholtes Acetylieren mit sehr wenig Schwefelsäure in das Kaiserin reines α-Pentanitrat von 112° C Schmelzpunkt umgewandelt wird. Die von Dextrose mit Essigsäureanhydrid und Spuren von Schwefelsäure erhaltenen α- und β-Pentanitrate werden, wenn bei der Acetylierung viel Schwefelsäure und Erwärmung angewendet wird, zum Teil in Tetra- und Trinitrat umgesetzt und müßtenfalls in dünnwandigen Gefäßen, Oel nimmt an, daß die Zellulose nur aus Dextrosegruppen aufgebaut ist. Pieth

Fußbodenfarben bezw. Lackfarben (Farbe und Lack 1912, S. 254).

Das Thema wird unter den verschiedensten Gesichtspunkten beleuchtet und in folgende Hauptabschnitte gegliedert: Eigenschaften der Fußbodenfarben. Zerkleinerungsmaschinen, Verwendung von Stahlwerke, Nüsschlung der Oxhydrofarben (Oxder für sich oder gemischt mit Umbra oder mit mit Eisenoxydrot und Schwerspat). Von chemischen Produkten sind zu nennen: Chromgelb, Chromgrün, Bleigelb, Bleimennige, Bleiweiß, Lithopone, zwei Zinkgrau, Bleiweiß und Zinkweiß werden kaum benutzt, da sie im Land dunkeln und Tierfett-Aceto werden verwendet. Ferner gaben hierher die verschiedenen Trockenmittel in fester Form wie harzsaure Mangan- resp. Bleimangan. Die gelben u. a. m.) Oelmalerlacke (Blei- bzw. Schwerspat, Leichtspat und Gips), Herstellung von transparenten Wasser (Hauptaugenmerk wird auf recht feurige Farbentöne gelegt, die durch ganz bestimmte durch die Erfahrung festgestellte Rezepte erzielt werden). derartige Mischungen werden hier angeführt. Oxydation (durch Zusatz zum Fußbodenmaterial [z. a.] werden die oft sehr teuren, aber gut deckenden und leichten Materialien verbilligt, wodurch die Möglichkeit ihrer Verwendbarkeit noch bedeutend erhöht wird). Bleiglätteöl bei Bindemittel (harzsaure Trockenmittel dadurch häufig einen Gehalt von freiem Harz, wodurch Bindeöle und Klumpen des Lackes entsteht). Spezielle Gewichtsprüfung (zum soll speziell schwere Materialien vermeiden, um das bei Fußbodenfarben sehr gefürchtete Absitzen zu vermeiden). Lichtbeständigkeit (kann immer nur von relativem Wert sein und dienen auf die Anforderungen an die in den speziellen Fällen gestellt werden). Anfertigung und Muster. Bindemittel (zu ihrer Herstellung dienen Leinöl, Harz, Kopale und Trockenmittel [in neuerer Zeit auch Bleiöl]). Auch flüchtige Spirituslacke werden noch selten verwendet, wo es sich um schnelles Trocknen handelt und die Ueberzüge nicht hitzeunbeständig sein müssen. In einer Tabelle werden die Resultate von Versuchen angeführt, die sich mit der Wirkung von Tuberkel-Typhus-etc. Bacillen auf Lackschichten verschiedener Art beschäftigen, wobei Unterschiede wird zwischen die Wirkungen in direktem und zerstreutem Tageslicht. G. Z.

Grundierfarben. (Farbe und Lack 1912, S. 281).

In Lokom- und Eisenbahnbau-Werkstätten, im Automobil- und Schiffbau, in der Möbel- und Möbel-Industrie, in der Geldschrank- und Holzmaßen-Fabriken u. a. m. spielt die Grundierung und deren Verarbeitung eine ganz bedeutende Rolle. Die spätere Lackierung muß nicht überhaupt die Hauptrolle. Die Anbringung und erfahrungsgemäß Verfahren geht in der Regel in der entsprechenden Verarbeiten. Es werden eine größere Anzahl Massen zur Grundierung von Holz tabellarisch angeführt. Für Eisen, das rissig und von unreinlicher Oberfläche ist wird zum Füllen sogen. Spachtel-Kitt fast in allen Fällen benützt. F. Z.

Dammarlacke. (Farbe und Lack 1912, S. 280).

Dammarlacke die bekanntermaßen bei den vielfachen Behandlungsweise gegen Witterungseinflüsse scharfe Beize etc. gut besonders widerstandsfähige Ueberzüge geben, sind eine Zeitlang durch die sogen. Japan- oder Kunstlacke stark verdrängt worden, kommen aber in neuerer Zeit nicht nur in der Möbelmöbelindustrie sondern überhaupt wieder vielfach und mehr wieder zu ihrem Recht. Die Trockenfähigkeit der Dammarlacke ist um so größer, je heller und reiner (wasserfreier) er dargestellt wird, er soll recht mager gehalten sein und keinen zu großen Gehalt haben. F. Z.

D. Spence und J. Young „Apparat zur experimentellen Untersuchung der Hydrokinetik" (Chemiker-Zeitung Cöthen, XXXVI. Jahrg. Nr. 120, S. 1142—1143).

Die bis jetzt zur Verwendung gekommenen Verfahren zur Untersuchung der Kinetik der Hydrokinetik können keine Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit machen. Spence und Young konstruierten deshalb einen Stativ der Hydrokinetik eigens einen Apparat, welcher den aufgestellten Forderungen vollständig entspricht. Mit diesem kann eine konstante und absolut gleichmäßige Temperatur erzielt werden. Eine einfache Vorrichtung ermöglicht es die Temperatur direkt und zugleichzeitig auf das zu vulkanisierende Material einwirken zu lassen. Die erste Bedingung zur Erlangung genauer Resultate besteht darin, alle hellerenden Lufträume zwischen dem zu vulkanisierenden Material und der Wärmequelle vollständig zu beseitigen. Ueberdies sollte von ganz dünner Kautschukfläche verwendet werden, um so die beiden Eigenschaften bei Kautschuk selbst aufzuheben. Diese Punkte finden sich alle beim Verfahren von Spence und Young berücksichtigt, das darin besteht, die dünnen Kautschukflächen zwischen zwei Zinkblechscheiben einzuschließen und dann in einem auf konstanter Temperatur gehaltenen Glycerinbad von großem Inhalt zu erhitzen. Eine Abbildung des Apparates befindet sich in der Original-Abhandlung. Bei Verwendung dieses Apparates verschwinden die Kocke in der von Weber gezeichneten Vulkanisationskurve und damit auch die darauf begründeten weitgehenden Schlußfolgerungen und Theorien. Die Vulkanisationskurven werden in der Tat vielmehr gleichmäßig und sich diejenigen einer typischen theoretischen Kurve. Sie lassen gerade zu einem Gleichgewicht, wo die eingemischten Valenzen des Kautschukkohlenwasserstoffes entweder vollständig mit Schwefel gesättigt sind oder aber der freie Schwefel vollständig vom Kohlenstoff verschwunden ist. Dr. R. Ditmar

Bücher-Besprechungen

Der Kautschuk, seine Gewinnung und Verarbeitung, von K. W. Weil-Cooper. Mit 41 Figuren und Tabellen und 1 Tafel. Preis in weichem Leinenband 6 Mk. Verlag Dr. Max Jänecke Verlagsgesellschaft Zw.-N. Berlin S. 14.

Der Verfasser dieses Leitfadens hat sich das Ziel gesetzt, alles dasjenige, die sich über das Gesamtgebiet des Kautschuks allgemein orientieren wollen, in knapper und verständlicher Form die wichtigsten Tatsachen und Erfahrungen über Natur, Gewinnung und Verarbeitung des Kautschuks zu vermitteln. Beginnend mit der Geschichte des Kautschuks, führt der Verfasser in übersichtlicher Weise den Stoffes die einzelnen Gebiete vor. Darüber gibt ein folgende Inhaltsübersicht am besten Aufschluß: Einleitung. 1. Herkunft und Gewinnung des Kautschuks. Die deutschen Kautschuk-Pflanzungen, Wildkautschuk und Plantagenkautschuk, Zapfung und Koagulierung. 2. Der Kautschuk im Weltverkehr. Kautschukproduktion und -konsum, Kautschuksorten und Kautschukhandel. 3. Chemie des Kautschuks. Latex und Kautschukmilchsaft, Kautschuk, die Vulkanisation des Kautschuks. 4. Zusatzstoffe. Mineralische und vegetabilische Zusätze, Füllstoffe, Regenerierter Kautschuk. 5. Verarbeitung zur Fabrikation. Waschen der Rohkautschuke, Trocknen, Mischen, Kalandern, Patentgummen. 6. Kautschukbereitung. 7. Vulkanisation. Heißvulkanisation, Kaltvulkanisation. 8. Fabrikation der Weichgummiwaren. Formartikel ohne Einlagen, gespritzte und gepreßte Einlagen. 9. Gummierte Gewebe. 10. Artikel mit Einlagen. 11. Nähtlose Gummiwaren. 12. Fabrikation von Hartgummiwaren. Das Seitel des Buches bildet ein reiches Literaturverzeichnis, die jedem die Möglichkeit zu eingehenderem Studium der Spezialwerke gibt, und ein Sachverzeichnis das die Auffindung der Stelle erleichtert, an die jeder einzelne Thema behandelt ist. Alle Darstellungen sind so gehalten, daß sie auch dem Nicht-Chemiker und Nicht-Techniker verständlich sind, sich findet auch der Fachmann befriedigende Auskunft über jede auftauchende Frage. Die Illustrationen sind zum größten Teil nach bisher noch unveröffentlichten Originalen hergestellt und umfassen in gleichem Maße die technische wie die technische Seite des Gebietes. Das bekannte Verlag hat durch gute Schriftsätze und geschmackvolle Ausstattung dafür gesorgt, daß das kleine, aber umfassende Buch auch äußerlich einen vorzüglichen Eindruck macht.

Die Bandweberei-Bandwirkerei. 4. Teil: Das Bandgewebe und die zweckmäßigen Maschinen für die Bandmanufaktur. Fachlich bearbeitet von Otto Geiger. Die Kettenbindungen. Von Otto Deitz, Fachlehrer an der Preußischen höheren Fachschule für Textilindustrie zu Barmen. Zweite vollständig umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 104 Abbildungen im Text. (Bibliothek des gesamten Technik, Band 192.) Preis in Ganzleinen gebunden 5 Mark 40 Pfg. (Leipzig 1912, Dr. Max Jänecke Verlagsbuchhandlung.)

Von diesem bekannten Werke über Bandweberei ist nun auch der zweite Band erschienen, in dem der Bandstuhl und die sonstigen Maschinen für die Bandweberei bei leichtem Rechnen die Garne und die Kalkulation in neuer sich erweiterter eingehender Form dargestellt sind. Aus dem reichen Inhalt dieses Verzeichnis 104 in zu bildlich großem Maßstabe gehaltene klare und deutliche Abbildungen erleichtern, sei nur das wichtigste hervorgehoben. Zunächst werden die Vorrichtungen für die Bandweberei und die dazugehörigen Maschinen: Spul- oder Windemaschinen, Kettenscheren, Schlichtmaschinen, Spulmaschinen für das Schußgarn, Gummiumspinnungsmaschinen, Bindemaschinen, Glimmermaschinen behandelt. Der zweite Abschnitt der Werkes ist dem Bandstuhl gewidmet. Wir finden da zunächst einige grundlegende Ausführungen und dann nach einem einführenden Abschnitt Kapitel über das leere Bindestuhlgestell, den Antrieb, das Geschäfte, die Hauptwelle, die Kamm- oder Exzenterwelle, die Bewegung der Kettfäden im Fachbildung (Fachbildung, Schäfte und Schaftfitzen, Bewegung der Schäfte, Jacquardmaschine, Verdrehmaschine, Harnisch, Bandstühle mit Schäften und mit Jacquard-Einrichtung, Kartenschlagen und Kartenschnüren, selbsttätige Kettenabbindevorrichtungen), die Vorrichtungen zum Eintragen und Anschlagen des Schußes oder Einschlagfadens und die Vorrichtungen zum Abzug des fertigen

Digitized by Google

Bandes. Der dritte Abschnitt des Werkes behandelt die Spezialbandstühle und -maschinen (Nadelstuhl, Stühle für Doppelsamt, Bandstühle mit Doppelanschlag usw. mit Querschnitt, Stühle mit Treibriemen, Bandstuhl für Cumminstrümpfe, der englische (Halbrakel) Bandstuhl, Flinn Bandstuhl, Bastbandmaschine). Darauf folgt als vierter Abschnitt eine Darstellung des Webewebstuhles oder Bandstuhlkomplex mit den Unterabteilungen Aufstellung und Montage der Bandstühle, Kettenstellung und Einziehen der Litzen, Stoppstücken des Rattelns, Bandstühlen oder Bandwirken, dem sich der letzte Abschnitt über die Nadelbandstühle anschließt. Im nächsten Abschnitt wird das Thema Industrie Rechnung eingehend in folgenden Kapiteln behandelt: I. Rohstoffrechnungen, II. Stück- und Hanklohnrechnungen, III. Berechnung der Gangzahl für den Bandstuhlbetriebe (das Lade), IV. Berechnung des Webblattes, V. Tourenberechnung, VI. Änderung des Zugbaumes bei unregelmäßigen Schußdichten, VII. Berechnung des Fallrumpfes usw., VIII. Garne. Im letzten Abschnitt ist die Kalkulation in gut eingehender Weise behandelt. Das umfangreiche Kalkulation, sowohl die Lohnkalkulation wie auch die Gesamtkalkulation wird sehr eingehend und interessant von Anfang die der Kontrolle und die Abstimmung der Verkaufspreise besprochen sowie an einer ganzen Anzahl von Kalkulationen näher erklärt. (Baumwollbänder, seidene Bänder, Wäschebänder, Schuhstrippe, Metallband, Gummiband, Velours durchwirkt usw.) Eine Anzahl hochinteressanter Tabellen und dem Umfang des Buches besonders vollkommen sind. Ein ausführlicher Sachregister erleichtert das Nachschlagen und die Benutzung des Werkes in der Praxis. Wir können das gut ausgestattete und sehr gutes Buch allen Interessenten empfehlen.

Die Appreturen der Seiden-, Halbseiden und Samtgewebe von **Walter Kappacher** (Krefeld). — Mit 34 Abbildungen. — Verlag von Dr. Max Jänecke in Leipzig. 1912. — 20. Band der „Bibliothek der gesamten Technik".

Die verschiedenen Appreturarbeiten, die bei Seiden- und Samtgewebe vorgenommen werden, lassen sich wie folgt gruppieren: I. Arbeiten, die eine Reinigung der Warenoberfläche herbeiführen: Sengen, Scheren, Bürsten. 2. Arbeiten, die eine Veränderung des Gutes der Ware bezwecken: Imprägnieren. II. Appreturen: Brechen, Rutschen, Pressen. 3. Arbeiten, die der Aussehen der Warenoberfläche verbessern: Scheren, Bürsten, Rauhen, Pressen, Moirieren, Hochfrieren. 4. Arbeiten, die als Vorbereitung bezw. Abschluß der Appretur dienen: Aufhängen, Messen, Legen, Rollen, Verpacken. 5. Arbeiten, die als Uebergang zwischen den verschiedenen Manipulationen dienen: Dämpfen, Einsprengen, Bilouchiren und Wasser — Aetzen. Es schließt durch einleitende Kapitel über die Appreturmittel und ihre Bestimmung, über die Zubereitung der Appreturmittel, wie ihre unmittelbare Aufgabe, gelöst und behandelt dann eingehender und in Bezug auf Abbildungen die besondere Maschine der Appretur der Seide- und Halbseidengewebe: sowie die Appretur der Lorgewebe (Satin und Plüsche). Zum Schluß werden einige besondere Appreturverfahren besprochen (Moiriren, Gaufriren, Pressen, wasserdichte Appreturen, Imprägnieren Appretur etc.). Das kleine etwa 40 Seiten umfassende Buch ein gibt einen gedrängten, aber guten Ueberblick. K.

Meyers Geographischer Handatlas. Vierte neubearbeitete und vermehrte Auflage. 121 Haupt- und 124 Nebenkarten mit 6 Textbeilagen und alphabetischem Register aller auf den Karten und Plänen vorkommenden Namen. In Leinen gebunden 15 Mark. Verlag des Bibliographischen Instituts in Leipzig und Wien.

Daß „Meyers Geographischer Handatlas" soeben wieder in neuer bereits vierter Auflage erscheinen kann, ist wohl ohne Empfehlung die Werkes dessen besonderen Vorzug es ist in seinem glücklich gewählten Lexikonformat erblicken. Im Gegensatz zu den großen Folianten, denen „Meyers Geographischer Handatlas" weder in der Reichhaltigkeit noch in der Güte der Karten nachsteht, finden wir gut übersichtlichen Kartenmaterial in einer zwar starken, aber doch noch durchaus handlichen Band zusammengefaßt, der keine Unbequemlichkeit verursacht, sondern man ihn benutzt und die sich mit Leichtigkeit in jedem Büchergal unterbringen läßt. Vergleiche mit den letzten Auflagen lassen auf jedem Blatt des Atlas zahlreiche Verbesserungen und vor allem Schritthalten mit den Zeitereignissen erkennen. In Kartenbild präsentieren sich die Karten Griechenland (zwei Blätter), Arabien, Südafrikanischer Bund, Kleine Antillen, Alaska, Kaiser-Wilhelm-Land und Bismarck-Archipel, Böhmen, Oberitalien. Das sind prächtige dem Atlas wirklich nur Zierde gereichende Karten, deren Halbtube, wannendrucklich hervorgehoben zu werden verdient, denn der großen Handatlasen nicht nachstehen. Entbehrte in früher in Auflagen einzelne Karten wie Italien, südliche Hälfte, Ungarn, Borneo, China usw. einen natürlichen Abschlusses, so sind jetzt auch Mängel beseitigt und den geographischen Bild gut abgerundet worden. Die Karte von Kaiserreich zeigt schon die bei den Marokkoverhandlungen so viel besprochenen Neuerwerbungen und hat die doppelte Größe erhalten, auch das ungeheure Kolonialgebiet des französischen Gesamtbesitzes haben wir hier konstlich gemacht. Zahlreicher als früher sind überall die, wo der Maßstab den Hauptkarten nicht genügte Nebenkarten beigegeben worden, nun hinzu man an die kleinen Kärtchen des Suez- und Panamakanals angeführt. Den Verkehrswegen ist auch dieses von früher her bekannte Sorgfalt gewidmet worden, so vollständig sind regionale geschaffen Projekte, selbst solche in fremden Erdteilen. Das Register, das rund 143 000 Namen aufweist, also gegen früher ein Mehr von 14 000, erleichtert das Auffinden des Gesuchten durch doppelte Aufnahme des amtlichen Namen und hat durch aufklärende Zusätze, Zusammenstellung des Bedeutung, die Tiergeschichtsplätze usw. eine über den Rahmen einer bloßen Register hinausgehende Bedeutung erhalten. Aus in allem wir sollen das neue Auflage von „Meyers Geographischem Handatlas", die sämtlich verbessert und vervollkommnet ist, sollen Beifall und können das verdienstvolle Kartenwerk aufs beste empfehlen.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

Prioritätsbeleg Patent Nr. 238 065. Tonder Korrosionsschutz. Verfahren zur Herstellung eines Wachses aus Pentill destillierten Geschlechts. Man mischt 1d Teile Insektenwachs, 1d Teile Stearin, 5 Teile Seife, 25 Teile gewöhnlicher Terpentin 1d Teile französischen Terpentin und 3d Teile amerikanischen Petroleum usw. zu Erwärmen. K.

Prioritätsbeleg Patent Nr. 242733. Dr. Heinrich Aeilin und Hans Fudnik. Neuerungen Zellulosemischung dergestalt Lunk. Man delikt zum Lösen der Nitrozellulose oder der Zellulosesalze im Ester die Zyklohexanol und Zyklopentanol bezw. ihrer Homologen und Derivate (z. B. Zyklohexanolformiat, Zyklopentanolacetat, β-Methylzyklopentanolacetat) und erzielt dabei oder Erst Lösungsgelatine leicht bewegliche und genügend nach erstarrende Flüssigkeiten, die beim Verdampfen ein sehr elastisches widerstandsfähiges Produkt hinterlassen. K.

Patentbeleg Patent Nr. 242026. William Douglas Hocking Hollitsch. Man mischt 1 l 1 reines Leinöl, 1 l 1 gewöhnliches Öl, 1 l 1 Terpentin, 1 l 1 Aethylalkohol, 1 l 1 Weingeist, 20 g Bernsteinsäure gelöst in Terpentin, 20 g Antimontrichlorid und 17 g Tripelpulver und erhitzt das Gemisch. K.

Patentbeleg Patent Nr. 242140/1911. Moses Wilderdowitsch in Nischnij Nowgorod. Verfahren und Apparat zum Beydieren von Oelen, Fette, Fettsäuren, Fettsäuren u. dgl. Die Materialien werden in einem Autoklaven erhitzt und der Einwirkung eines Druck stehenden Luft oder von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur im Gegenstrom ausgesetzt. Eventuell mischt man das Oelen und dgl. mit dem Zerstäuber einen katalytischen Stoff zu. Der Autoklav besitzt unten konische Form und eine Gasdurchführungsleitung. K.

Prioritätsbeleg Patent Nr. 254 630/1911. Gilbert Schlosser in Neidenmann (Württ.). Mittel gegen Ungeziefer. Die mit einem Pinsel-Spray aufzutragende Politur besteht aus einem Gemisch gleicher Teile von Methylalkohol, Leinöl und Terpentin. K.

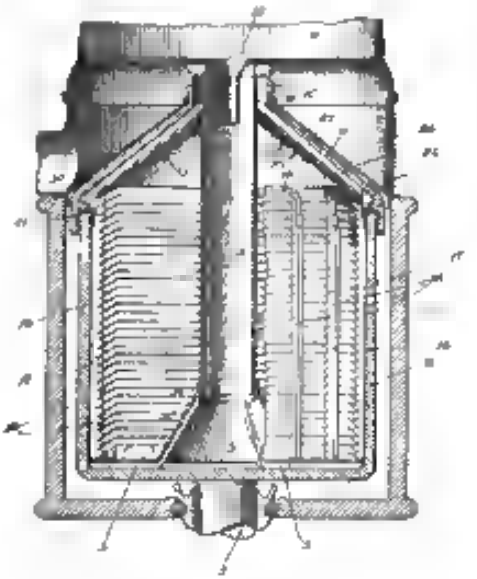
Prioritätsbeleg Patent Nr. 243 873/1911. George Arthur Dixon in London. Schmiermittel für die Innenzylinder. Dem flüssig gemachten oder trockene pulverisierten Schiefer oder Schwefel oder einem anderen Faserstoff beigemischt. H.

Anmeldebeleg Patent Nr. 1021 783. James Johnson in Kalcutta, Indien. Verfahren zur Behandlung von Lack, Lack besonders Schellack, wird in Drucktext übergeführt. K.

Plastische Massen (Zellulosid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und d.)

D.R.-Patent Nr. 251 260 vom 1. VI. 910. Empire Cracker Separator Co. in Bloomfield, New Jersey, V. St. A. Zentrifugenrotor aus Aluminium oder einem ähnlichen Filterglasfilter. In dem zylindrischen Gehäuse 1 sitzt der Schmutzgefäß 2 das mittels des im Boden des Gefäßes gelagerten Wulst 3 gedreht werden kann. Die dauerhaftige Flüssigkeit wird durch das Rohr 4, am Boden des Gefäßes 2 durch gepreßte Fuge 5 befestigte, weite Rohr 6 eingeführt. Der das Gefäß 2 oben abschließende ringelige Deckel 8 ist mit das Gefäß 2 aufgeschraubt und liegt mit einer dünnschnittigen Leiste 7 auf der Oberkante des Gefäßes 2 auf, wobei er gegen einen Dichtungsring 9 drückt. Der Deckel 8 endet oben in einen das obere Ende des Rohres 6 umgebenden engen Hals 10 der mit Oeffnungen 11 versehen ist. Das untere Ende des Rohres 6 wird von einer Hals 14 einen umgekehrt trichterförmigen Auslauf 13 umschlossen, der von einer an der Innenwandung des Gefäßes 2 nahe dem Boden desselben befestigten Platte 12 mit Oeffnungen 16 vorspringt. In Einschnitten 17 von Stäbchen 18, die sich an die Innenwandung des Gefäßes 2 anlegen, sind kegelstumpfförmige Ringe 19 übereinander angeordnet. Unterhalb des Deckels 8 befindet sich ein weiter vorspringender kegelförmig gestalteter Deckel 23 der auf den oberen Enden der Stäbchen 18 aufruht. Das untere engere Ende dieses Deckels 23 umschließt das Rohr 6 so dicht, daß keine Flüssigkeit an dieser Stelle durchdringen kann. Auf der Oberseite des Deckels 23 befinden sich Rippen 24, die vom Rohr 4 bis nahe zu den Außenrand des Deckels 23 reichen und sich auch oben bis an Unterseite des Deckels 8 ausdehnen, wodurch zwischen den Decken 23 und 8 Kanäle 26 gebildet werden. Unter dem Deckel 8 ist auf das Gehäuse 1 ein Behälter 30 aufgesetzt mit einem dreiflügligen, in die Mitte für den Hals 10 des Deckels 8 offenen Boden 37 und einem seitlichen Auslaufrohr 30. Der Behälter 30 trägt schließlich ein Gefäß 31 das mit einem in das weite Rohr 6 einmündenden Zuleitungsrohr 32 versehen ist. Die kautschukhaltige

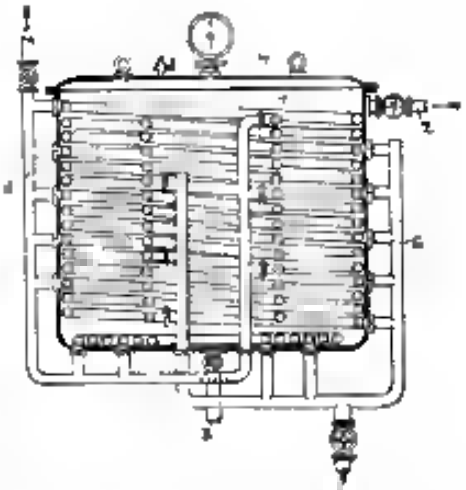
Digitized by Google



Flüssigkeit wird durch das Rohr 31 eingeführt und das Schleudergefäß 2 mit einigen tausend Umdrehungen in der Minute gedreht. Die durch die Löcher 14 in der Platte 11 auf den Boden des Gefäßes 2 gelangende Flüssigkeit wird gegen die übereinander liegenden Ringplatten 14 getrieben, durch welche die schwereren Bestandteile von den leichteren Kautschukmischungen getrennt werden. Die schweren Bestandteile werden dabei gegen die Innenwandung des Gefäßes 2 geschleudert und an der Wandung durch den zwischen den Stäuden 18 hindurch nach oben getrieben. Sie gelangen in die Kammer 14 zwischen den Ringen 11 des Deckels 23 gelangen aus denen sie durch den Hals 13 der Deckels 4 und die Öffnungen 11 in demselben in den mit dem Auslaufrohr 31 versehenen Behälter 26 gelangen. Die leichteren Kautschukteilchen dagegen werden durch die Ringplatten 14 nach innen abgelenkt und mit großer Kraft gegen den kegelförmigen Deckel 23 geschleudert, durch den sie festgehalten werden. Auf diese Weise bildet sich in dem mittleren offenen Raum des Gefäßes 2 eine von oben nach unten allmählich anwachsende Kautschukmasse, die den ganzen Raum auffüllt. Sobald dieser Fall eintritt, wird der Zufluß der Flüssigkeit abgeschnitten und das Schleudergefäß stillgestellt. Wenn dann die beiden Deckel 4 und 11 abgenommen worden, nachdem man vorher die Behälter 26 und 31 abgehoben hat, so kann der Kautschukblock aus dem Gefäß 2 herausgehoben werden. H.

D. R.-Patent Nr. 312193 vom 14. XII. 1910. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Es wurde gefunden, daß man durch Behandeln von solchen ungesättigten Fettsäuren, welche mehr als eine mehrfache Bindung enthalten, oder von solchen ungesättigten Fettsäuren, welche noch am Alkohol hydroxyl enthalten mit Schwefel plastische Massen erhält, welche vor den bereits bekannten und ebenfalls durch Schwefeln erhaltenen Produkten wertvolle Eigenschaften besitzen. Die neuen Stoffe haben nämlich den Vorzug mit organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Äther und Kohlenwasserstoffen, weit weniger aufzuquellen als die analogen, bereits bekannten Produkte. Die Herstellung der neuen Produkte wird so ausgeführt, daß man ungesättigte Fettsäuren mit Schwefel oder den bekannten schwefelabgebenden Mitteln auf höhere Temperatur erhitzt mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln. Solche Kondensationsmittel sind Alkali, Säuren, gewisse Salze, z. B. Chlorzink. Man kann ferner auch in Gegenwart von Lösungsmitteln arbeiten. Im letzteren Falle arbeitet man bei Verwendung von niedrigsiedenden Verdünnungsmitteln, z. B. von Alkohol oder Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Gefäßen. Beispiel: 3 kg Gemischtes Rizinolsäure werden mit 1 kg oder weniger Teilen Schwefelblüte mehrere Stunden auf 150 bis 160° unter Rühren erhitzt, die den Schwefel in Lösung übergegangen ist und sich beim Abkühlen Schwefel als solcher nicht wieder abscheidet. Nach einigen Stunden erhält man eine elastische Masse von dem Geruch des vulkanisierten Kautschuks. Die plastische Masse hat auch sonst kautschukähnliche Eigenschaften, ist schwarzbraun gefärbt und in Wasser, sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie besitzen Vorzug mit Äther und Kohlenwasserstoffen nur wenig aufzuquellen. Diese Eigenschaft ist in manchen besonderen Werten, wo Produkte in Eigenwart von organischen Lösungsmitteln angefertigt werden, in Apparaten, welche ganz oder teilweise aus kautschukartigen Stoffen hergestellt sind, oder mit Dichtungen aus diesen Stoffen versehen sind. K.

Gebrauchsmuster Patent Nr. 541411. Georg Leigl Pauer in Wien, Valdemarstraße 1. Der in üblicher Weise mit Umspülung und Abhitzung versehene Kessel, in welchem die Erhitzung der zu vulkanisierenden Gegenstände durch direkte



Dampfeinwirkung stattfinden kann, enthält Heizschlangen, welche die indirekte Erhitzung des Kesselinhalts ermöglichen. Der Kessel 1 kann durch Zuleitung 1 mit Dampf gefüllt werden. 3 ist das Ableitungsrohr. An der Seitenwand, dem Boden im Innern und gegebenen Falles auch am Deckel sind Heizschlangen angebracht, von denen je zwei einige Windungen mit dem Zuleitungsrohr 4 und der Ableitung 6 in Verbindung stehen. H.

Gebrauchsmuster Nr. 541414. Hans Gründhut in Augsburg. Vorrichtung zur Herstellung von Hülsen aus Zellulosehornstoff usw. Stahlbänder, Drähte oder ähnliche Stäbe werden nebeneinander auf eine Zellulosehornplatte gelegt. Die Zwischenräume zwischen den Metallstäben werden mit passenden Zellulosehornstäben ausgefüllt, worauf eine zweite Zellulosehornplatte aufgelegt und das Ganze heißgepreßt wird. Nach dem hierbei erfolgten Verschmelzen der einzelnen Teile wird die Platte in der Mitte der eingelegten Zwischenstäbe durchschnitten, so daß man Stäbe erhält, die beispielsweise für Korsette verwendet werden können. Sorgt man dafür, daß die Metallstäbe an dem Zelluloid nicht haften und entfernt sie nach dem Dressieren dann gegeben eine Hohlkörper. H.

Gebrauchsmuster Nr. 541596. Gebrüder Leiden vorm. Felix Meyer & Co. in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung von Kautschukhülsen durch Kautschukhülsen aus Mischungen von Isopren, Erythren oder ähnlich konstituierten Kohlenwasserstoffen mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation fördernden Mitteln erwärmt. K.

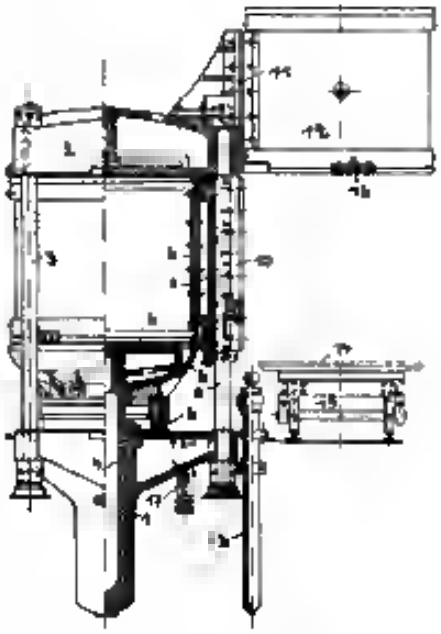
Gebrauchsmuster Nr. 541683. Arthur Tilman Collier in St. Helens (England). Vorrichtung zur Herstellung eines diagonalen Materials aus Kautschuk oder dgl. und Faserstoffen. Kurze aus dicht zusammengedrehten Faserbestehende Fadenstücke werden mit einem Kautschukmilch oder einer ähnlichen vulkanisierbaren Masse innig vermischt, worauf die erhaltene Mischung in die gewünschte Form gebracht und vulkanisiert wird. K.

Französisches Patent Nr. 434719 (Zusatz zu Patent Nr. 432047). Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung von elastischen Gebilden, Fäden und dergl. aus Gemischen von Zellulosehydrat und Gummi oder dergl. Man wendet dabei in Chloroform, Alkohol-Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff-Alkohol-Gemischen, Zellulosetriacetat, Zellulosetriacetat usw. Patent Nr. 434558 Zusatz zu Patent 432047 und Chlorderivate des Azetylens und andere kampfersatzmittel an. K.

Französisches Patent Nr. 439464. Emil Collin. Masse zum Verdichten von Metallteilen. Die Masse besteht aus einer Masse aus Gummilack, Wachs, gemahlenem Asbest, Haar, Leim und Öl. K.

Französisches Patent Nr. 439467. Paul Rees in Denver (Colorado). Kautschukpresse. Die Presse besteht aus dem Druckmantel 1, der mit dem Kopf 1 durch 3 Spindeln 3 verbunden ist und den Kolben 4 mit der Gleitplatte 4 enthält. Der Kessel 6 ist in einer Führung 7 geführt, welche von einer Spindel 8 gedreht werden kann und wird mittels des Bodens 9, der auf einer hydraulischen Presse 10 gegen den Kopf 2 gepreßt. Mit der Führung 7 ist eine zweite Führung 10 verbunden, die auf der entgegengesetzten Seite der Spindel 3 liegt, wie Führung 7 und sich unterhalb einer Platte 11, aber am Pressenkopf 3 festen Führung 11 befindet. Diese Führungen ermöglichen die Bewegung eines zweiten Kesselmantels 12, der mit dem Mantel 4 ganz übereinstimmt. Zum Heben des Kesselmantels an Führung 10 und 11 dient eine hydraulische Presse 15. Die in die Presse einzuführenden Formen werden auf einer Platte 14, welche in der Kesselmitte 1 paßt, auf dem Wagen 16 angeordnet. Hierauf wird die Mantel 11 an den Führungen 10 und 11 herabgelassen und die Platte 14 mittels Riegel 16 am Mantel 12 befestigt. Nunmehr dreht man die Führungen 7 und 10 mit den an ihnen befindlichen Kesselmänteln um 60°, so daß der Mantel 12 mit den

Digitized by Google

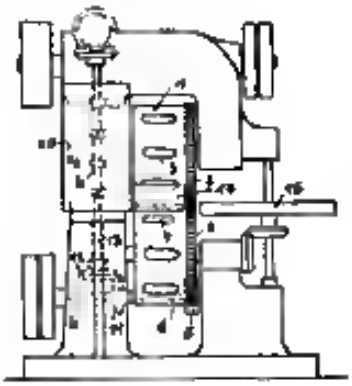


Vulkanisierformen unter die Presse kommt. Während nunmehr die Presse 9 angehoben wird, um den Mantel 12 oben und unten abzudichten und die Formen zwischen Kopf 2 und Preßplatte 5 gepreßt werden, wird der auf dem Wagen 15 liegende Mantel nach Lösung der die Bodenplatte haltenden Riegel auf Führung 11 gehoben, so daß die in ihm befindlichen Formen entfernt und durch neue ersetzt werden können. Damit auch eine Abdichtung der Kesselmantels in der Presse erfolgt, ist die Presse 9 mit der Hochdruckseite eines Druckmultiplikators 17 in Verbindung, dessen Niederdruckseite unter dem Druck des im Kessel befindlichen Dampfes steht. H.

Französisches Patent Nr. 440182. Vienna Rayhlar in Frankfurt. Vorrichtung zum gleichzeitigen Stanzen und Formen von Zelluloid oder ähnlichen Massen. An der Oberplatte 1 einer Presse ist eine Stanze 2

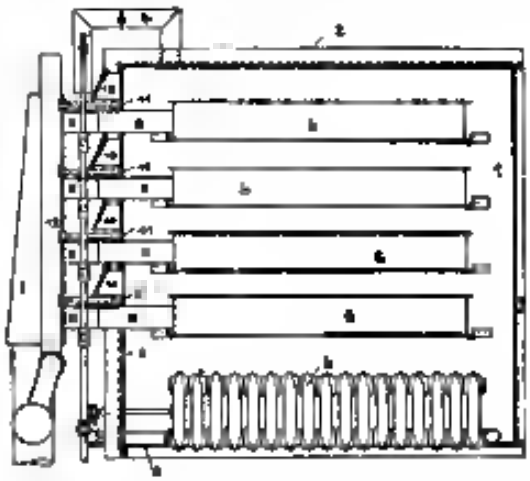
befestigt, deren Bauchmesser 3 den gewünschten Gegenstand aus einer erwärmten Zelluloidplatte ausschneiden. Mit dieser Stanze arbeitet eine Form 1 auf der Unterplatte 4 zusammen, die derart angeordnet ist, daß beim Zusammentreffen der Stanze mit der Form die Messer 3 genau mit den Rändern der Formrillen übereinkommen. Demgemäß werden die Gegenstände in einem Arbeitsgange ausgestanzt und geformt. H.

Französisches Patent Nr. 411861. Société Française de Pelloïdine à Bécéjonnais. Maschine zum Formen kleiner Gegenstände aus plastischen Massen. Zwei Walzen 1 und 2 sind mit zueinanderpassenden Fertigravierungen 3, 4 ver-



sehen und werden mittels eines Zahnsektors 4 auf der ständig umlaufenden Welle 5 und Zahnräder 7 und 8 absatzweise gedreht. Ebenso wird eine Rührvorrichtung 9 in dem Massebehälter 10 angetrieben, indem ein Zahnsektor 11 ein Kegelrad 12 auf Welle 13 dreht, von welcher durch Zwischenschaltung von Kegelrädern und einer Querwelle die zur Welle 13 parallele Rührerwelle ihren Antrieb erhält. Demgemäß wird aus dem Mundstück 14 absatzweise eine bestimmte Menge Masse von den Walzen 1 und 2 befördert, die in den Walzengravierungen geformt wird. Ein Arbeiter entnimmt die gebildeten Gegenstände aus den Walzen und legt sie auf einen Drehtisch 15, welcher in derselben Weise wie die Walzen gedreht wird. H.

Britisches Patent Nr. 1464 v. J. 1912. William Kenan Smith in Buffalo (New-York). Verfahren und Vorrichtung zum Vulkanisieren von angemachtem Patentleder. Das als Patentleder bekannte Stoff besteht aus Leder, das mit einer Schicht überzogen ist, welche durch Anwendung von Öfen vulkanisiert oder erhärtet wird. Bei dieser Erhitzung wird die Schicht mittels Leuchtflammen behandelt, die hoch ultrarote Strahlen aussenden. Hierzu dient eine Kammer 1 mit isolierten Wänden 2, in der unter Heizkörper 3 angeordnet sind, welche zweckmäßig mit Dampf geheizt werden und im Innern des Kammers eine Temperatur von etwa 85° C erzeugen. Die erhitzte Luft steigt nach oben und entweicht durch das Rohr 4, welches ein Stück nach unten geführt ist, um einen



Gegendruck zu erhalten, während frische Luft durch Oeffnungen im Boden 2 zuströmt. Das Leder ruht auf Kästen 5, durch die heiße Luft aus Steigrohr 7 und Querrohren 8 strömt, worauf sie durch Rohre 9 ins Freie gelangt. In Behältern 10, welche nach dem Innern der Kammer offen sind, befinden sich Gasbrenner, deren Licht durch Reflektoren auf die zu vulkanisierende Schicht gelenkt wird. Die Brenner sind in Kästchen 11 angordnet, welche an Rohr 12, das vom Steigrohr 7 abzweigt, angeschlossen sind. Die aus den Kästchen austretende Luft umgibt den Leuchtbrenner so daß eine hell leuchtende Flamme erhalten wird. Die hierbei entstehende Hitze ist ebenfalls für das Erreichen einen guten Ergebnisses günstig. H.

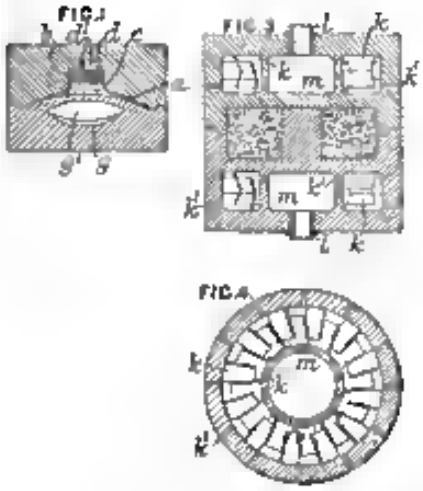
Britisches Patent Nr. 2306 v. J. 1912. Samuel Richard Rogers in Liverpool (Blanchard Chemical Rubber and Manufacturing Co. in New-York). Verfahren zum Befestigen von Kautschuk auf Metallen. Das Metall, auf dem der Kautschuk befestigt werden soll, wird mit einer Schicht einer Legierung aus Kupfer (63%), Zink (31%) und Antimon (3%) überzogen, auf die der Kautschuk vulkanisiert wird. Das Ueberziehen mit der Legierung erfolgt zweckmäßig elektrolytisch. H.

Britisches Patent Nr. 8952/1912. Henry Pierre Charles Bebuzze in Paris. Verfahren zur Kaltvulkanisierung von vulkanisierbarem Kautschuk. Der vulkanisierte (Alt-) Kautschuk wird mit einem heißen Kohlenwasserstoff oder einem anderen Lösungsmittel in Gegenwart eines Metalloxyds, das geeignet ist, den Schwefel zu oxydieren und ein Metallsulfid zu bilden, das unlöslich in dem Lösungsmittel ist, behandelt. Zweckmäßig verwendet man hierbei Bleiperoxyd, Bleisesquioxyd, Manganperoxyd, Manganesquioxyd, Eisenoxyd oder Eisensesquioxyd. K.

Britisches Patent Nr. 11181/1911. Arthur Wenzlaff in Lissabon (in Firma Lenkner). Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk. Der Kautschukmilchsaft wird mittels kaltem Rauch zu Koagulation gebracht. K.

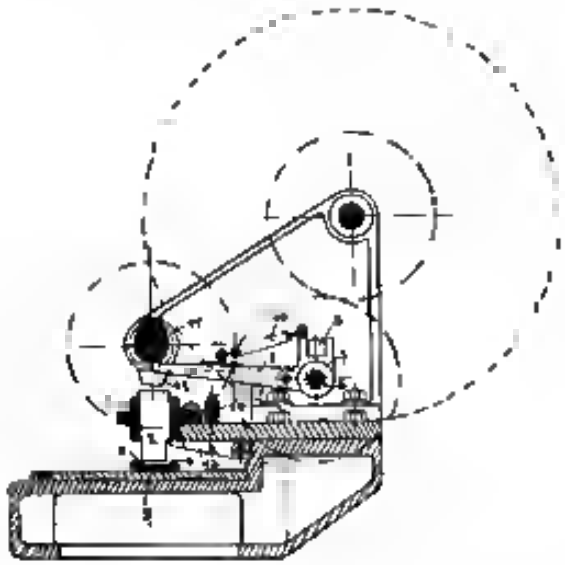
Britisches Patent Nr. 11687 v. J. 1911. Thomas Gass in Birmingham. Verfahren zum Formen von Gegenständen aus pulverisiertem Altkautschuk. Die Formen, welche den gepulverten Altkautschuk enthalten, werden mittels heißer Luft von 260° C. erhitzt, die mit großer Geschwindigkeit (15–27 cbm pro Minute) durch die Form geblasen wird. Der Luftstrom wird hierbei so geregelt, daß der Kautschuk je nach der Dicke der Gegenstände mehr oder weniger stark erhitzt wird. Durch Anwendung von Metallen verschiedener Leitfähigkeit für einzelne Teile der Form kann der an

Digitized by Google



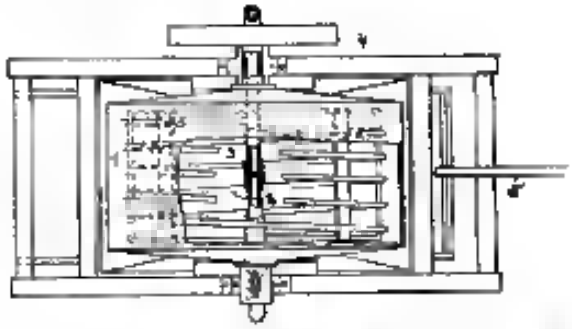
dieser anliegenden Kautschukmasse eine geringere oder größere Wärmemenge zugeführt werden. Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch eine Form für einen Reifenmantel, der an den Tafeln a und 1 verschieden dick ist. Der dickere Teil a liegt gegen einen besonderen Formteil d von hohem Wärmeleitungsvermögen an, erhitzbar durch Luft erhitzt wird, die durch den Hohlraum d strömt. Der andere Formteil enthält ebenfalls eine Leitkammer g. Rippen d' am Körper d und g' in der Kammer g bewirken eine gute Ausnutzung der Heizmittels. Bei der Pufferform gemäß Fig. 3 und 4 wird die Luft durch Rohre l in die ringförmigen Kammern m geleitet gelangt von diesen durch Bohrungen d' in die Ringkammern, durchströmt diese infolge der Leitrippen d im Zickzack und tritt durch die äußeren Bohrungen d' heraus. H.

Britisches Patent Nr. 16429 v. J. 1911. Vincenz Paul Schulmann in Kaplitz. Maschine zur Herstellung von Kämmen. In einem Messerkasten 1 sind serial Stahlmesser 2 angeordnet, wie die Kämme Zähne haben sollen. Die Messer sind von verschiedener Länge entsprechend der Begrenzungskurve a des herzustellenden Kammes. Parallel zur Mittellinie des Kammwerkstücks 3, das mittels Klammern 4 auf einer Platte 5 festgespannt wird, ist eine Spindel d vorgesehen, deren Mutter 7 an einer Führung d derart ge-



führt ist, daß sie sich nur auf der Spindel d verschieben kann. An dieser Mutter ist ein Hebel d angelenkt, der durch Feder d gegen eine Kurvenscheibe 11 gezogen wird und ein Druckstück 12 von der Dicke eines Kammzahns 2 trägt. Spindel d und Kurvenscheibe 11 werden derart angetrieben, daß die Mutter 7 am einen Messerende emporgehoben wird, während die Kurvenscheibe eine volle Umdrehung macht. Demgemäß wird ein Messer nach dem anderen auf das Werkstück 3 eingedrückt. Zum Aufheben der Messer dienen die Hebel 13 welcher unter der Wirkung von Federn 14 steht. H.

Britisches Patent Nr. 19 866 v. J. 1911. Henry H. Hardley und Francis Bugnet Millington in Tamaulipa (Mexiko). Vorrichtung zur Gewinnung von Kautschuk aus Kautschukmilch. Im Innern einer drehbaren Trommel 1 sind Heizröhren 2

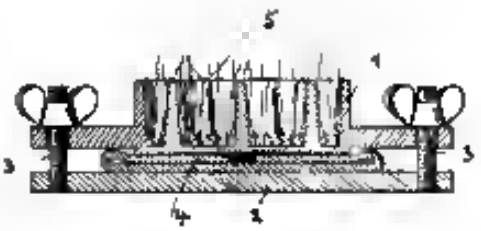


vorgesehen, denen das Heizmittel durch die hohle Welle 3 zugeführt wird. Auf dieser rotiert die Trommel 1, welche in einen Behälter 4 eintaucht, der Kautschukmilch enthält. Dieser Behälter kann mittels des Hebels 4 gehoben und gesenkt werden, so daß die Trommel entweder sich mit einer dünnen Schicht Kautschukmilch überzieht, oder die Flüssigkeit nicht berührt. Nach dem Anfangen wird der Behälter 4 gesenkt und die Trommel so lange gedreht, bis der Kautschuk unter der Wirkung des Heizens erstarrt. Hierauf bringt man durch Heben des Gefäßes 4 eine weitere Schicht auf, bis der Kautschuk in genügender Dicke erhalten wird. H.

Britisches Patent Nr. 23 223/1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Der Kautschukmilchsaft wird vor, während oder nach der Koagulation mit einem Hydrosulfit, Thiosulfit, Aldehydsulfoxylat oder Ketonsulfoxylat behandelt und dadurch die Qualität des Endprodukts erhöht. K.

Britisches Patent Nr. 27 371/1911. Tra Gunn Tyl in Singapore Straits Settlements. Verfahren zur Entölung von Kopal aus Sandarapigummi. Das Rohprodukt wird längere Zeit mit Alkohol in Berührung gelassen, die alkoholische Lösung erhitzt und das von dem sich ausscheidenden Kopal abdestillierende Alkohol kondensiert. K.

Britisches Patent Nr. 21 266 v. J. 1911 (französ. Patent Nr. 439 653). Carl Ferdinand Adamson in Akron (Ohio) V. St. A. Trockenapparat. Der Apparat besteht aus einem offenen Behälter 1, an den eine Platte 2 mittels



Schrauben 3 angepreßt werden kann. Zu diesem Behälter wird der zu vulkanisierende Gegenstand 4 eingebracht. Zur Heizung dient Gasolin oder eine ähnliche Flüssigkeit, welche in dem Behälter 1 verbrannt wird. Durch zahlreiche Rippen 5 soll die Wärme gleichmäßig auf den Behälterboden und damit auf den Gegenstand 4 übertragen werden. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 47. Italienisches Dicktrepentin. Zollfrei. Die als italienischer Dicktrepentin bezeichnete Warenprobe stellt eine gelbliche, teigförmige Masse dar, die stark nach Terpentinöl riecht. Bei der Untersuchung durch die Amtschemiker ergab die Destillation mit Wasserdampf 15,9 Prozent Destillat, das nach dem Entfärben mit Chlorkalkmilch eine völlig farblose klare Flüssigkeit darstellte. Diese zeigte folgende eigenschaften: Lichtbrechungsvermögen 1,474, Polarisation im 100 Millimeter-Rohr −32°, Brennwert nahezu 10 Liter für 2,37 Gramm Harz, Stand Lieberermanische Reaktion trat nicht ein. Der bei der Destillation hinterbleibende Rückstand stellte nach Entziehung des Wassers ein gelbliches festes Harz dar, das die Säurezahl 168,7 ergab und 2,62 Prozent unverseifbare Anteile enthielt. Die Ware besteht nach dem Gutachten des Amtschemikers nicht in einer Auflösung von Terpentinöl im Harz, sondern sie ist ein natürlicher Terpentin ohne Beimischung zu beziehungsweise wahrscheinlich ein Teil der Terpentinöls durch Destillation entzogen worden ist. Sie ist daher nach der Tarifnummer 47 zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Terpentin". Die Ware soll zur Herstellung von Lacken Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich. Die Untersuchung der Ware durch die Kaiserlich Technische Prüfungsstelle hat zu folgendem Ergebnis ge-

Digitized by Google

führt. Die Probe ist eine gelbliche nach Terpentinöl riechende, körnigweiche Masse. Durch Wasserdampfdestillation lassen sich aus 100 Teilen der Ware 20,6 reiner Terpentinöl abscheiden; dieses Öl zeigte bei Zimmerwärme ein Lichtbrechungsvermögen von 1,4705. Es geht nicht die Sämtlichen Bestandteile der Ware und unbrauchte sich der Jodzahl und Bromzahlbestimmung 26,5 nach Bromzahlbestimmung. Die Prüfung an der Terpen Indien geh eine Linksdrehung von —37°. Die Säurezahl der als Rückstand bei der Destillation verbliebenen spröden Harzes wurde zu 165 ermittelt. Hiernach besteht die Ware ausschließlich aus Harz und Terpentinöl und stellt daher nach als reines Terpentin der Tarifnummer 47 dar.

Tarifnummer 239. Gummiöl. Zollsatz 10 Mk. vertragsmäßig 6 Mk. für einen Doppelzentner. Die Probe ist eine dunkelbraune dickflüssige Masse, die in Äther und Petroläther bei vollständig löslich bleibt, in Weingeist dagegen sehr mäßig löslich ist. Sie hat bei 15° C eine Dichte von 0,936, einen Aschengehalt von 0,09 Prozent, im offenen Tiegel einen Entflammungspunkt von ungefähr 300° C., eine Säurezahl von 0,6, eine Verseifungszahl von 1,4 und eine Jodzahl von 11,4. Verseifbare Fette und Öle sowie Harzöl sind in der Probe nicht enthalten, so daß sich hieraus eine Mineralschmierölbezeichnet. Amtlichen Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1a. Die Ware soll zur Erzeugung von Druckschwärzen Verwendung finden. Herstellungsland ist vermutlich Rußland. Die Kaiserlich Technische Prüfungsstelle hat das Gutachten nachträglich unterzogen. Nach dem Ergebnis der Nachprüfung ist die Auskunft als zutreffend zu erachten.

Tarifnummer 239. Hydrus Mineralöl. Zollsatz 10 Mk., vertragsmäßig 6 Mk. für einen Doppelzentner. Die vorgelegte Warenprobe ist ein flüssiges, heftig fluoreszierendes mineralisches Schmieröl. Nach dem Gutachten der Großherzoglich Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe ist das Öl frei von Dekalin, Fett, Teeröl, Öl und Harzöl und daher als reines mineralisches Schmieröl anzusehen. Amtlicher Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1a. Verwendungszweck: Füllen von Transformatoren, sowie als Isolierölen. Herstellungsland ist Rußland. Nach einer von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle unternommenen Nachprüfung sind gegen die Auskunft Bedenken nicht zu erheben.

Tarifnummer 294. Holzschutzmittel „Atlas Wood Preserve". Zollsatz 3,50 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Holzschutzmittel Atlas Wood Preserve bezeichnete Ware ist eine fast geruchlose, etwas trübe und schlüpfrig anfühlende gelbbraune Flüssigkeit von starker alkalischer Wirkung. Bei der Untersuchung durch den Amtschemiker hat der quantitative Analyse ergeben: 0,8 Gramm der Flüssigkeit enthielten arsenigsaures Natron 31,35 Gramm, freies Natriumoxyd 13,12 Gramm, freies Natriumhydroxyd 0,63 Gramm, Wasser 51,90 Gramm. Kohlensaure Salze sind nur in geringen Mengen vorhanden und wohl nur durch die wässrige Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft entstanden. Die Flüssigkeit stellt demnach eine wässrige Auflösung von Natriumarsenit in überschüssiger Natronlauge dar. Da die Natronlauge neben dem zolfreien arsenigsauren Natron den wesentlichen Bestandteil der Flüssigkeit bildet, ist diese als Natronlauge zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Anorganische Salze" Ziffer 3, Stichwort „Natronlauge" und Vorbemerkung 9 Absatz 3. Die Ware soll zum Imprägnieren von Holz Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 391. Metallisierte Kunstseide. Zollsatz 50 Mk. für einen Doppelzentner. Die als metallisierte Kunstseide bezeichneten beiden Warenproben sind etwa 0,8 Millimeter breite und 0,1 Millimeter dicke angewickelte, bandartige Fäden aus farbloser Kunstseidenmasse, die mit Gold- oder Silberdrähten besteht. Sie sind, da das Bestreichen mit Bronzefarben zur Färbung gleichzeitig ist, als ungemischte gefärbte durchsichtige Seide zu verzollen. Amtlichen Warenverzeichnis Stichwort „Kunstseide" und Stichwort „Seide" Ziffer 7a. Die Ware soll als Besatzartikel und dergleichen Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 506. Kunstledergewebe. Zollsatz 90 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware kennzeichnet sich als ein mit Zellhorn überstrichenes Gewebe einer Art Pegamoid. Sie kommt daher als künstliches Leder der Tarifnummer 504 nicht in Betracht. Amtlicher Warenverzeichnis Ziffer 1 — Pegamoid. Verwendungszweck: Herstellung von Möbelbezügen, Taschen usw. Herstellungsland ist die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 617. Isolierungsgegenstände. Zollsatz 60 Mk. vertragsmäßig 40 Mk. für einen Doppelzentner. Die Proben sind aus Bakelite einem künstlichen Harz und aus Asbest oder Holzmehl oder Isolit bestehende Platten, die für elektrotechnische Vorrichtungen. Da es sich bei dieser Ware um elektrotechnische Erzeugnisse handelt, so sind sie ohne Rücksicht auf den verwendeten Stoff als Bestandteile von nicht besonders genannten elektrischen Vorrichtungen. Im Eigengewicht von mehr als 10 Kilogramm, nach der Tarifnummer 617 mit 60 Mk. vertragsmäßig 10 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Elektrotechnische Erzeugnisse" Ziffer 1 und Allgemeine Anmerkung 1. Verwendungszweck: Isolierungsmaterial für die Elektrotechnik oder auch in andern Zwecken. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 760. Einfuhr von Schwefelmilch aus Schwefelkohlenstoffdestillation. In einer Mitteilung aus gewerblichen Kreisen ist der Verdacht ausgesprochen worden, daß unter irreführender Bezeichnung „Heilmaschenfett" eine neue Goudron-Rückstände aus der Mineralölraffinerie, Petroleumdestillation, Wischabgängen usw. dargestellte und Öle dargestellte Ware bei der Einfuhr in den deutschen Zollgebiet auch der Tarifnummer 743 zollfrei behandelt wird, während es als Schmierfett und aus Tarifnummer 160 zu verzollen wäre. Besondere Sorgfalt bei der Abfertigung derartiger Ware dürfte hiernach angebracht sein.

Tarifnummer 554. Einfuhr aus Zellulose und Lederstoff hergestellter pappähnlicher Kunstleder unter irreführender Bezeichnung. Es ist der Versuch gemacht worden, aus Zellulose und Lederstoff hergestellte pappähnliche Ware unter der irreführenden Bezeichnung „Pappdeckel" als Brandsuppe nach der Tarifnummer 451 zu zollfreien. Da sich dappen, ganz oder teilweise aus Abfällen der im Unterabschnitt A des Tarifes genannten tierischen Stoffe dargestellt und auch aus Nachahmung von Leder und der diesem gleichgestellten tierischen Häute dienend als Kunstleder unter die Tarifnummer 554 fallen, so ist die Ware mit Recht als Kunstleder nach der Tarifnummer 554 verzollt worden.

Tarifnummer 638. Zollbehandlung eines Baumwollengewebes mit einer aufgemalten aus Kork, Sägemehl und Linoxyn bestehenden Schicht, die sich aus Verwendung als Fußbodenbelag nicht eignet. Es sind Zweifel darüber entstanden, ob eine Ware, die in einem leinwandbindigen Baumwollengewebe besteht, auf der eine etwa 2 Millimeter starke Schicht eines aus Korkmehl, Sägemehl und Linoxyn bestehenden Gemenges aufgewalzt ist und die sich wegen ihrer geringen Härte und Festigkeit zur Verwendung als Fußbodenbelag nicht eignet, tatsächlich als eine linoleumähnliche Ware der Tarifnummer 506 oder 509 behandelt werden darf. Nach der Ueberzeugung ist die beiden Tarifnummern als ihren Fußbodenbelag zur Linoleum oder ähnlichen Stoffen zu verzollen. Nach der Anmerkung zu den Tarifnummern 508 und 510 sind ferner dort nicht genannte Waren aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen wie Fußbodenbelag zu verzollen. Hieraus ergibt sich, daß der Gesetzgeber die hauptsächlichste Eigenschaft des Linoleums seine Verwendbarkeit als Fußbodenbelag angesehen hat. Ist das aber richtig, so können auch alle dem Linoleum im Sinne der Ueberschrift und der Anmerkung ähnliche Stoffe nur solche angesehen werden, die sich zur Verwendung als Fußbodenbelag eignen. Diese Voraussetzung läßt, wie hervorgehoben, bei der vorliegenden Ware nicht zu. Die Ware ist daher nicht als Fußbodenbelag, sondern entsprechend ihrem starken Korkgehalt und ihrem Aussehen und, da sie zur Kreuzung Eingeschlossen für Schuhe verarbeitet wird, nach Ziffer 11 und der Allgemeinen Anmerkung 1 beim Stichwort „Kork und Korkwaren" des Warenverzeichnisses als Korkware zu behandeln und der Tarifnummer 638 — Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner — zuzuweisen.

Tarifnummer 661. Einfuhr aus als Pauspapier dienendem Ölpapier. Bei einer Königlich Württembergischen Zollstelle ist aus London Pauspapier eingegangen, das nach der vorgenommenen Untersuchung mit Fett getränkt ist und deshalb unterfällt als Ölpapier nach der Tarifnummer 664 zum Satze von 10 Mk. für einen Doppelzentner verzollt wurde. Nach den angestellten Ermittelungen besteht Grund zu der Annahme, daß derartiges Papier bei anderen Zollstellen als Zeichnen-(Pausa-)Papier nach der Tarifnummer 655 zum Satze von 10 Mk. vertragsmäßig 6 Mk. für einen Doppelzentner verzollt wird. Es erscheint hiernach geboten, bei der Abfertigung derartiger Papiere mit besonderer Vorsicht zu verfahren.

Tarifnummer 669. Einfuhr aus dunkelfarbigem Seife bei Inanspruchnahme Bezeichnungen. Aus Antwerpen ist unter der Bezeichnung Terpentin oder Terpentinöl wiederholt eine Ware eingeführt worden, die sich bei der Untersuchung als Fichtenterpentinöl erwies. Bei der Abfertigung der unter den genannten Bezeichnungen aus Antwerpen eingehenden Waren dürfte sich deshalb besondere Aufmerksamkeit empfehlen.

Technische Notizen.

Verfahren zur Darstellung ungesättigter Terpenkohlenwasserstoffe. Von der Badischen Anilin- & Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutsche Reichs-Anmeldung E. 21 d 0, Kl. 12o vom 8. März 1911.) Es sind verschiedene Verfahren bekannt, wonach man aus Terpinol, Terpen oder Terpydrat durch wasserabspaltende Mittel ungesättigte cyclosaliphatische Terpenkohlenwasserstoffe (Dipenten etc.) oder Men. dat zu diesem Zweck die genannten Terpenalkohole mit Säuren und erwärmen Salzen behandelt, wobei jedoch Schwierigkeiten an Kohlenwasserstoffen entstehen. Auch das erste Terpenol mit Wasserabspaltung unter Druck erhitzt. Wenn auch die Ausbeuten nach diesem Verfahren gut sind, so ist dasselbe erst dann sehr lohnend, wenn es direkt und die Ausführung erhebliche technische Schwierigkeiten.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Terpenole, sowie deren Hydrate glatt und rasch in ungesättigte Terpenkohlenwasserstoffe (Dipenten etc.) überführen lassen, wenn man sie erst mit saueren wasserabspaltenden katalytisch wirkenden Substanzen und Temperaturen unterhalb 300° mit [illegible]. Man kann die erwähnten Terpenkohlenwasserstoffe direkt im Destillat mit dem Katalyt

Digitized by Google

unter Erhitzen oder vorteilhaft ein Ist Dampfform durch eine mit dem Katalysator beschickte Röhre leiten. In letzterem Fall ist es besonders zweckmäßig, die Dämpfe in verdünntem Zustand, welcher durch Zerstäubung mitgerissener Öl mit Stickstoff etc. oder durch Druckverminderung herbeigeführt werden kann, überzuleiten. Bei höheren Temperaturen treten an Stelle des gewöhnlichen Verfahrens darzustellenden Terpenkohlenwasserstoffe gasförmige Zersetzungsprodukte auf.

Beispiele.

I. Flüssiges Terpinol des Handels wird im Vakuum durch ein mit Tonerde gefülltes Rohr geleitet, das auf etwa 200° erhitzt ist, die entweichenden Dämpfe werden in einer Vorlage aufgefangen. Die ölige Schicht des Destillats, welche vorwiegend aus Dipenten neben Terpinen und einem wahrscheinlich als Terpinen anzusprechenden Kohlenwasserstoff besteht, wird vom Wasser getrennt, getrocknet und fraktioniert. Bei Verwendung von Terpinol vom K_{ip} 216° F. 35° erhält man fast reine Dipenten. — An Stelle von Terpinol kann auch Terpin oder Terpinhydrat verwendet werden. Terpinhydrat wird vor dem Ueberleiten zweckmäßig so weit als möglich entwässert.

II. Terpinenhaltige Dämpfe werden mit Erdölöl mindestens bei ca. 250° über Tonerde geleitet unter gewöhnlichem Druck. Die in der Vorlage condensierten Dämpfe werden wie oben aufgearbeitet.

III. Terpentinöldämpfe werden ohne Evakuierung für sich über Tonerde geführt, das in einem Rohr auf ca. 230° erhitzt ist. Das Kondensat wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet.

IV. Terpin durch Erhitzen von Terpinhydrat erhalten, wird bei ca. 250—280° im Vakuum auf Tonerde auffallen gelassen und die sich entwickelnden Dämpfe über auf ca. 200° erhitzte Tonerdeschicht geleitet. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben.

V. Terpinol wird bei ca. 200° über Thoroxyd oder Wolframdioxyd geleitet und in übrigen wie im Beispiel verfahren.

Das Linolfingepinsel. Hierunter versteht man ein vorwiegend aus Flachswergabfällen, doch auch aus Flachsfasern und Flachswerg, hergestelltes Garn. Die eigene Bindungsweise und der Spinnvorgang verlangen der dazu eine wohlbekannte Spinnerei, die Spinnerei, gang und die Spinnmaschine sind durch Patente geschützt. Im folgenden soll eine kurze Besprechung des Erzeugnisses, unter Berücksichtigung des neuen Patentes von Zmil Rud. Jo Schaffhausen (Schweiz), gebracht. Das Fasermaterial wird mit Hand vorerst gebrüht, gebrochen und die Schwingerscheiten (Hochschwingstand) behandelt und anderhalb aber von allen Verunreinigungen befreit worden. Flachswerg als das billigere und häufigere Rohmaterial für diese Zwecke muß gleichfalls sortiert und vorgereinigt werden. Bedient man jedoch Wergabfälle, so nimmt man vorerst mit einem Klopfwolf (Willow) zur Auflockerung und Ausscheidung der größten Verunreinigungen, sodann mit Wolfsrenkempel mit grobem Besatz. Letzteres haben eine Vorrichtung angebracht, welche die Aufgabe hat, den bei dem Wendet herausschleudernden Werg aufzufangen und zu sammeln. Angeschlossen wird dann ein nicht doppelter Crighton-Öffner und ein doppelt Schlagmaschine verwendet. Die so aufgelockerte und gereinigte Fasermasse ist weiter schonend zu behandeln um die Fasern aufzuschließen, ein weiterhin zu kräuseln und ihrer Geschmeidigkeit sowie Weichheit zu verleihen. Benützt wird dazu Nortmannöl oder auch Oelsäure. Emulsion bereitet beide und führt das Verfahren wie nachstehend aus. Das Rohmaterial kommt entweder in einen Behälter mit umkehrbarem Siebkorb (Bullich gestattet wie an Wolwäsche oder bei einer Indigoküpe) oder in einen geschlossenen Kessel mit Vakuumdruck, der in der Apparatefärberei mit Erfolg eingeführt ist. Entweder man setzt ist einen offenen Bottich, so verlangt die Behandlung 1½-stündigen Durchziehen unter häufigem Rühren in der Flotte. Beim Kessel jedoch genügt einstündiges Kochen in dem angesetzten Bade, allerdings ist die Flüssigkeit durchzupressen (entsprechend dem Zirkulationsapparat in den Apparatefärbereien). Die Flotte (Bad) enthält einige Prozente Schwefelsäure, 1% Seife und das aus Ricinusöl hergestellte Resultat. Hierauf wird das Material herausgenommen und in einem verschließbaren Holzkasten geworfen. Zugedeckt schläft dasselbe solange warm herin, bis Gärung eintritt. In diesem Stadium ist es, der Pflanzenfaser unbeschadet, allmählich innerhalb 24 Stunden aus. Auf einer guten Wolfsmaschine (einfacher Konstruktion) zweimal mit Wasser leicht gespült, ist ein weiteres Ausquetschen auf einer Entwässerungs-Zentrifuge notwendig. Gut ist es, um die Fasern wieder zu lösen, das Material auf einem Kollwerk durchlaufen zu lassen, worauf dann die Trocknung vorzunehmen ist. Die gewöhnliche Kastentrocknungsapparatur mit Gegenstromlehren als Drahtgitterstreckung genügen für diesen Zweck vollkommen. Die gewonnene Faser zeigt sich geschmeidig mit wollähnlichem Aussehen. Bei der in gleicher Vorgarn-Verarbeitung dann ein Mischen mit Wolle oder Baumwolle vorgenommen werden. Ebenfalls Schäben müssen, bei a. nicht früher geschah, sodann endgültig entfernt werden. Der weitere Spinnprozeß ist im wesentlichen der Streichgarnspinnerei entlehnt. Nach einem mechanischen Durchlassen in einem Krempelwolf folgt ein Behandeln auf dem bekannten Dreikammspinnsystem (Nitz) und hierauf die Uebergabe auf ein Vorspinnkrempel, damit das Vorgarn in gewohnter Weise erzeugt wird. Für das Feinspinnen ist ein zweckmäßiges einer Ringspinnmaschine mit Ringbenennung.

Linolfin besitzt als nennenswerte Eigenschaft: Fastigkeit, Elastizität, große Wasseraufnahmefähigkeit (Hygroskopizität). Geschmeidigkeit, dichtes, festes Aussehen und Farbeneffekte gleichartig der Streichgarnen. Die Haspelung und Numerierung wird auf Grundlage des metrischen Systems ausgeführt. Als Hauptfarben sind die Gespinste sich gebleicht, gefärbt als Zwirne ein- und mehrfach. Bezüglich der Verwendung kann angegeben werden: als Garn für Matratzen- und Möbelstoffe, Handtücher (Bade-, Frottierstücke), Portieren und Möbelstoffe, als Zwirn in der Teppich-, Zwirnschnur- und Stickereifabrikation. Heftfaden und Tuche sind nach Walke und Appretur den Streichgarnstoffen ähnlich.

K. K. Fachschulleiter Josef Spooner.

Spinnerei und Maschinenbau. In der letzten Zeit werden Menschenhaare zur Erzeugung von Filtern und Pinselhaaren verwendet, die in der Oel-, Sterin- und Kerzenfabrikation, sowie in Petroleum-Raffinerien usw. häufigen Absatz finden. Mit nachstehenden Zeilen soll so ein Spinnereivorgang kurz gestreift werden, derselbe ist einem japanischen Verwendungsnachweis entnommen. Das Rohmaterial von meist asiatischer Herkunft (Japan und China) wird in den Handel als Haarnagel gebracht. Von einiger Bedeutung sind auch die assortierten Kern aus mit Haaren arbeitenden Betrieben, bemerkenswert sind süddeutsche, russische und französische Haare. Eine wesentliche Vorarbeit ist das Dualisieren, was die Herrichtung bedingt unternommen ist besonders wenn dieselben eingeführt werden (China). Man besorgt dies als Zwei- und mehrfaches Ausdämpfen in geschlossenen Dämpfgefäßen, die nachherige Auspulen mit Wasser wird mit Schaden. Hierauf ist nicht zu trocknen, wenn Härden oder einfach Trockenapparate vollkommen genügen. — Der Spinnvorgang wird da in direkt eingeleitet. Vorerst kommt das Haarmaterial auf einen Wolf zwecks Ausgleichung und Anordnung und nachmal auf den Krempelsatz zum demselben. Es entsprechen hierfür 2 Bauarten, die erste für kleinkrempel und die zweite eine Vorspinnkrempel, die nach dem Streichgarnspinnprozeß bestehen und Nitschelhaken anwenden dann. Das so erhaltene vorgerundete Vorgarn wird beim Auspinnen einer Streichgarn-Ringspinnmaschine (Mitte der) übergeben. Die nach dem obigen Verfahren dargestellten Garne halten die Numerien 1.5 metrisch und 11 metrisch und Enden bezüglich Gleichförmigkeit nichts zu wünschen übrig. Man erzielt aus dem Wenigen, daß der allgemeine Streichgarnspinnprozeß für dieses Spezialgarn ungemein gut zu verwerten geht. Als Numerierung ist das englische System nach Weißgarnen oder der metrische System (vorzüglich) eingeführt. Sponar.

Die Numerierung der Kunstseide. Die Kunstseide ist überwiegend in der Titrierung die Nummer gibt bei — genau wie bei der echten Seide — an, wieviel Gramm einer Fadenlänge von 9000 m wiegt oder war dieser bei, die Nummer sagt, wieviel Mal g der Fadenlänge von 450 m wiegt. Die Fadenlänge oder Nummer wird bei der Kunstseide durch eine Zahl angegeben, von der Kunstseide mit dem Titre 80 wiegen 9000 m 80 g, von der Kunstseide mit dem Titre 120 haben 9000 m 120 g Gewicht, während 9000 m von dem Kunstseidenfaden 250 g ein Gewicht von 25 g haben. Es ist jedoch der Uebersichtlichkeit, daß auch andere Nummerierungen für die Kunstseide vorkommen. Die Vereinigten Glanzstoffwerke A.-G., Elberfeld, liefern für das Wuppertal den Titre Titre verkaufen aber sonst nach dem andern Tonfaden Denier. Bei dem Deniersystem gibt die Nummer an, wieviel Gramm 10000 m wiegen oder wieviel Mal 0,05 g die Fadenlänge von 100 m wiegt. Bei dem alten Tonfaden Denier drückt die Nummer aus, wieviel Mal 0,05 g Gewicht eine Fadenlänge von 47,6 m hat.

Zellon Aeroplanlack. Nach einer Mitteilung Die Eisenbahnen emaillieren die führenden Flugzeugfabriken aller Länder ihre Aeroplane regelmäßig mit Zellon und die großen Dokumente (wie die Siegel Hitlers usw.) sollen einst zum wenigsten auch der durch die Zellonierung der Tragflächen erreichten Festigung und Verringerung der Entflammung sein. Das französ. Patent 12368 vom 8. Sept. 1911 hat zum Gegenstand „Herstellung von glatten Ueberzügen auf Stoffen usw. durin bestehend, daß man solche Lösungen von Azetyl-Zellulose anwendet, welche hergestellt sind aus Mischungen von Alkohol und Benzol usw. in Gegenwart von solchen Lösungsmitteln, welche für die Azetyl-Zellulose allein zu klein in Stande sind, wie z. B. Aceton." — Die Firma Gustav Hulin & Co. in Berlin hat kurz darauf auf eine ähnliche gleiche Herstellung des belgischen Patents Nr. 229396 angemeldet und vertreibt ihr Fabrikat als Emaillitlack, her nach Theorie wie dem deutschen Zellon-Zellon, dem englischen Zellon-Duge, dem österreichischen Zellon-Aeroplanlack. Ähnlich ist die französische Firma jetzt noch stärkeriechende Zusätze wie Pyridin, Chloroform usw. zu.

Deposita

Dr. Hermann Staudinger, Handelschemiker in Chemnitz, hat zur Wahrung seiner Priorität in einer am 8. Oktober 1912 bei der Redaktion der „Kunststoffe" ein versiegelter Depositum eingereicht betreffend Verfahren zur Hydrierung von Nitrokunstseide.

Digitized by Google

Personalnotizen.

Francis J. G. Beltzer, Ingenieur-Chemiker in Paris, ist am 2. Okt. d. Js. im Alter von 11 Jahren gestorben. Der Dahingeschiedene hat auch unsere Zeitschrift durch wertvolle Arbeiten unterstützt; ein ehrendes Andenken bleibt ihm gesichert.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

22 h. J. 11 650. Verfahren zur Vorpolymerisation geringwertiger trocknender Öle. — Internationale Kleidin Lack Werke G. m. b. H. in Karlsruhe. — 25. VII. 11.

29 b. H. 56 146. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Zellulosefäden aus kupferoxydammoniakalischer Zelluloselösung nach dem Spinnpapierverfahren. — Hannover Kunstseidefabrik A.-G. in Groß-Auheim bei Hanau a. M. — 2. XII. 11.

29 b. S. 35 918. Verfahren zur Gewinnung feiner Geopfertfäden aus Ginster. — Rudolf Schlüter in Mannheim. — 26. III. 11.

29 b. E. 311 d1. Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. — J. Dehriel in Stuttgart. — 18. II. 11.

39 b. D. 26 651. Reinigung von Kautschuk. (Zus. zu Pat. 214 712.) — E. F. Ch. G. Dedenge in Paris. — 19. IV. 12.

39 b. P. 28 201. Verfahren zum Konzentrieren des Milchsaftes von Kautschuk liefernden Pflanzen. (Zus. zu Pat. 237 239.) — Wilhelm Pohl in Dortmund. — 3. II. 11.

29 b. C. 22 132. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Filmen, Bändern, Streifen usw. aus Zellulosexanthogenat. — Chem. Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul bei Dresden. — 8. VII. 12.

29 b. J. 11 089. Herstellung künstlicher Fäden u. dgl. aus Zellulosexanthogenat-Lösung. — Hermann Jentgen in Pawlows-Posad. — 10. II. 11.

29 b. M. 46 638. Herstellung von Kunstseide. — C. A. Müller und Dr. D. Wolf in Teplitz-Turn. — 23. X. 11.

39 b. F. 28 704. Herstellung einer haltbaren Verbindung von Leder mit vulkanisierbarem Gummi. — A. E. Petzsch in Karlsruhe. — 30. IV. 12.

17 o. L. 23 760. Darstellung von Zellulosedithiolate. — Dr. O. Lendel in Leipzig. — 15. I. 12.

39 b. F. 31 331. Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. (Zus. zu Pat. 23 734.) — Dr. Fritz Pollak in Berlin. — 21. II. 10.

66 b. H. 56 994. Herstellung von dauerhaften Wasserdichtungen. — (Zus. zu Pat. 232 922.) — C. H. Hirtenfeld in Stockholm. — 26. II. 11. (20. 2. 11.)

12 o. B. 57 418. Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3). — Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — 14. V. 12.

28 a. D. 24 079 und D. 24 113. Herstellung von Leder-Ersatz. — Dr. Theodor Gerglichtbahl A.-G. (Aktiengesellschaft) in Berlin. — 11. X. 11 und 1. II. 12.

28 a. H. 56 334. Häuten und Weichmachen tierischer Hautblößen. (Zus. zu Pat. 211 656.) — Karl Hauschmann in Berlin. — 11. XII. 11.

22 i. P. 26 294. Kitt für Federdruckrollen. — Pneudichtel Ges. m. b. H. in Hannover. — 11. I. 11.

29 b. K. 17 047 und d. 16 784. Verarbeitung von Fleischrohstoff auf Tin nach Sterilisierung gut verspinnbares Produkt. — Adolf Kode in Waldau bei Neurode. — 11. II. 11 und 13. III. 12.

28 b. A. 19 601. Verfahren zum Trocknen von Holz auf elektrischem Wege. — Alexander & Camp Pumpelstrap Ltd. in Melbourne. — 24. X. 11. (5. XI. 11.)

12 o. B. 60 842. Herstellung von isolierten Fettsäuren aus Fetten, Ölen und Wachsen, Balsamen und Harzen, Erdöl, Pumpöl, Erd- und Montanwachsen. — C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim. — 18. XI. 11.

38 b. D. 14 754. Imprägnieren von Holz mit Lösungen von Kalium oder Natriumsulfat. — L. Dentzoppe in Bremen. — 29. III. 12.

39 b. D. 23 349. Verfahren, um den in Kohlenwasserstoffen gelösten vulkanisierten Kautschuk nicht aus den mechanisch beigemischten, besonders auch größere Anteile des chemisch gebundenen Schwefels zu entziehen. — H. P. Ch. G. Dehoegt in Paris. — 31. V. 11.

Erteilungen.

22 h. 253 437. Herstellung von darmähnlichen Kunstprodukten. — Dr. Ch. Kesseel in Berlin. — 2. V. 12.

39 b. 253 317 und 253 119. Herstellung von kautschukähnlichen Massen. (Zus. zu Pat. 153 46.) — Internationale Gummi-Gesellschaft Dr. H. Nauendorf in Höchst a. M. — 7. VIII. 10.

11 d. 253 018. Herstellung elastischer Massen. (Zus. zu Pat. 252 706.) — Dr. H. Nauendorf in Höchst a. M. — 7. VIII. 10.

12 g. 253 978. Aldehydhaltige Produkte. — Dr. M. Cleodice in Kopenhagen. — 21. XII. 11.

12 o. 253 153. Herstellung von Acetaten. — Chemische Werke vorm. Dr. H. Byk in Charlottenburg. — 23. III. 12.

21 h. 253 845. Verfahren, um das Gelatinieren von Schießpulver beim Erhitzen zu verhindern. — „Vaucluse" Société anonyme industrielle de Verdet et produits chimiques pour l'industrie électrique le Vesey. — 22. IV. 12.

22 b. 253 968. Herstellung eines Fett- und Öl-haltigen Isolierenden Mittels. — Dr. J. Lifschütz in Hamburg. — 1. VIII. 11.

11 l. 253 981. Gelatinierung in Aceton als Bindemittel für faserige oder poröse Stoffe. — Dr. E. Kempthal in Rom. — 4. II. 11.

39 c. 243 854. Maschine zum Waschen von Kautschuk. Gottfried Bolze und ähnlichen Stoffen. — The Canada Rubber Winding Co., Ltd. und M. M. Dawson in London. — 13. XI. 11.

8 k. 254 042. Verfahren, Stoffe jeder Art, insbesondere Gewebe, Gespinste, Strohgeflechte, Leder, Papier, Pappen usw. durch Behandlung mit Fällungsmitteln und hilfsmäßigen Substanzen wasserdicht und undurchsichtig zu machen. — Adt. Dentzer-Dreidoppel in Wien. — 1. II. 11.

12 o. *54 091. Darstellung von Formylaminoacetonitrilen. (Zus. z. Pat. 233 891.) — Internationale Gesellschaft für Chemie G. m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. — 11. XI. 11.

21 g. 154 192. Verfahren zur Herstellung von Spulen und Spulenanlagen durch verkittenden Isolierstoffe. — Spezialfabrik für Akumulatorenplatten und Colloidgemische G. m. b. H., in Berlin. — 12. XI. 10.

21 l. 254 190. Verfahren zum Einbetten von Wandstand für Buchdruckzwecke. — H. Cuntz in Berlin und C. L. Ebert in Dresden. — 20. V. 11.

38 h. 254 212. Konservierung von Hölzern. — Dr. Fr. Buh in Pfungstadt. — 6. II. 11.

39 b. 254 196. Konservierung und Verbesserung des Milchsaftes kautschuklieferender Pflanzen. — Dr. G. Bindel-Boom in Berlin. — 12. I. 11.

Österreich.

Aufgebote.

22 i. A. 1791/11. Procédés pour la Vulcanisation du Caoutchouc „Velococo" in Genf. — Verfahren zum Ausbessern von Luftreifen mit Hilfe eines aus Paragummi, Guttapercha, Andenmalaoben und Bimsstein bestehenden Klebemittels. Man klebt den Flicken auf Hilfe des aufgeklebten Klebemittels auf die beschädigte Tat der Luftreifen und mißt darauf die ausgebesserte Stelle 15 bis 20 Minuten lang einem Druck unter Erhitzung auf 75 bis 80° C. — 7. VI. 11.

39 b. A. 9615/11. Julius Cedoser in Brünn. — Verfahren zur Erhöhung der Elastizität sowie der Festigkeit von künstlichen Fäden, Gespinsten und Geweben aus künstlichen Fäden im feuchten Zustande. Die Fäden werden entweder mit kautschukhaltigen Lösungen getränkt oder beim Spinnen durch Kautschuklösungen hindurchgeführt oder aber es werden fertige Fäden, Gespinste oder Gewebe mit Kautschuklösungen nachbehandelt und darauf mit geeigneten Vulkanisierungsmitteln, wie Schwefelchlorür, versetzt und auf übliche Weise vulkanisiert. — 27. XII. 09.

29 b. A. 9605/11. Claude Marie Boulouffe in Le Cateau. — Verfahren zur Herstellung von künstlichen Kunstfäden aus Aloe oder Agavenfasern. Die Stengel der Pflanzen werden in einem Autoclaven bei einem Druck von 3 Atmosphären während ca. sechs Stunden mit einer verdünnten Lösung von 25 Liter Natronlauge von 30° Bé auf 1100 Liter Wasser gekocht, dann dreifach ausgespült, darauf während ca. sechs Stunden in ein ebenso großes Bad aus 100 Liter Wasser ca. 1 Liter Salzsäure eingetaucht, dann erneut ausgespült, hierauf getrocknet und schließlich durch den Kollergang gehen lassen. — 3. XI. 11.

39 b. A. 814/11. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — Verfahren zur Darstellung von Diolen, insbesondere des Butylenglykols. Man behandelt Diolefine oder Monoolefinkohlenwasserstoffe mit Halogenwasserstoffabspaltenden Mitteln, alkoholische Kalilauge ausgenommen, oder Halogen, kocht mit Halogenwasserstoff und wasserabspaltenden Mitteln bei höherer Temperatur und zweckmäßig unter erhöhtem Druck. — 29. IX. 11. (14. II. 11.)

Verantwortlicher Schriftleiter: O. Richard Dietzel in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Gallmayr, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw., Rowir-Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kerein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Bernod (Wiesbaden), Doctor Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brennert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Dittmar (Graz), Doctor Dr. Karl Dieterich (Heilenberg-Dresden), Dr. Anthes Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fecht (Berlin), Patent-Reg.-Baumeister M. Gerstmayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Hartleb (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. Hankhen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Meerbeck), Geheimrat H. Jentgen (Pawlowski-Posen), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Prag), Anthes D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Pfaff (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Staudinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süssen (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.)

und unseren Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

15 Novemb. 1912 | [illegible] | 2. Jahrgang Nr. 22

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Papierstoff- oder Zellstoffgarne.

Von Josef Spaun, k. k. Fachschulrat.

In der nachstehenden Studie arbeiten wollen die neuesten Errungenschaften der verhältnismäßig noch jungen, sogenannten Papiergarnindustrie geordnet besprochen werden, wobei hauptsächlich auf den praktischen Wert und die Verwendungsmöglichkeit Rücksicht genommen ist. Selbstverständlich konnte ich mit Bedacht auf den mir zur Verfügung stehenden Raum nur das Wesentlichste bringen und habe auch bekannteste Tatsachen nur soweit erwähnt, als es zum Verständnisse der Abhandlung unbedingt notwendig sind.

Von hier einschlägem Interesse ist, daß in China und Japan viel früher als bei uns Papier zu Schnüren und starken Fäden gedreht wurde und noch dort Eingang fand. Diese Industrie, seit ungefähr 20 Jahren bei uns in der Praxis eingeführt, hat eigentlich nicht gerade einen günstigen Namen gewählt, denn der Laie versteht im allgemeinen unter Papier ein minderfestes Fabrikat und sieht der ganzen Produktion im vorhinein mit einem Vorurteile gegenüber, es hätte überdies recht, wenn es sich als Rohmaterial um gewöhnlichen Holzstoff bezw. Holzschliff handeln würde, der nur mechanische Behandlung, wenn auch Dampfung, erfährt und später der Zersetzung unterliegt, wodurch die Festigkeit stündig abnimmt. Zur Garnerzeugung jedoch wird das eine in der Holzschleiferei vorbereitete zerkleinerte und gereinigte Holzmaterial (nahezu nahezu Kiefernholz, wie überhaupt ein verzügliches Nadelholz, auch Tanne und Fichte) unter Kochen mit Sulfite-Lauge von den in hinzutretenden Begleitern (Lignomen) befreit und eignet sodann die erforderlich feste und lange Zellulosefaser oder den Zellstoff. Dieser wird mit den Holländern ähnlichen Maschinen gewaschen, von den verbliebenen nezerkochten Holzstückchen befreit und in Sammelbehälter fließen gelassen, die mit Rührwerken ausgestattet sind. Pumpen ziehen aus den Sammelräumen die aufgelösten Fasern in weitere Rührbehälter, die jedoch bereits der Papiermaschine angehören. Auf der letzten Maschine ist die Vorsorge getroffen, daß das Wasser durch Siebe abfließen kann, worauf Abpressen, Trocknen und Aufeinanderlegen mit einer Walze einsetzt. Die einzelnen abgezogenen Rollen (ohne Walze oder Spule) ergeben das im Handel unter dem Namen Selbst-Zellstoff oder kurz Zellulose bekannte Halbfabrikat. Oftmals wird der Faserbrei nach dem Entwässern auf der Papiermaschine bloß in Plattenform gepreßt und in dieser Vorbereitung als Halbstoff zum Verkaufe bereitgehalten[1]). Man erkennt schon aus dem Vorstehenden, daß die Bezeichnung „Zellstoffgarne" angebracht wäre als Papierstoffgarne, da bei der Textilindustrie in erster Linie Festigkeit gefordert wird. Für die aus den verschiedenen fertigen Papieren geschnittenen und später zugedrehten Streifen möchte diese Benennung auch nur günstig sein; überdies werden hauptsächlich nur bessere Papiersorten, d. h. feinere hiezu benützt. Nun hält auch doch bei anderen Erzeugnissen auch nicht streng an dem Hergebrachten und ist es ja bekannt, daß z. B. die Kunstwollfabrikate ganz ruhig anderen ähnlichen reinwollenen nachbenannt werden. Schließlich handelt es sich ja nur darum, den Käufer von der guten Eigenschaften und der Wohlfeilheit zu überzeugen und da ist ein kleiner Kniff noch dazu wenn er gerechtfertigt ist, im vorhinein erlaubt.

Die Rohstoffe. Vor allem kommen die Hilfsstoffe der Papierfabrikation wie Lumpen, Hedere, Tau, Abfälle der Baumwolle, Flachs, Hanf und Jute, spinnereien, Holzschliff und Zellstoff in Betracht, weitere alte Papiere, Gräser, Stroh etc. sind für Garne nicht verwendbar, ebenso ist die Baumwolle nicht so anzuempfehlen wie die gerade Stengel- und Blattfasern, da die erstgenannte während des Trocknens infolge der eigenen Elastizität die gegebene Form frei verändert, somit ein mehr ungleichartiges Erzeugnis gibt. Eigentümlich ist auch das Verhältnis der Länge bei der nassen Fabrikationsweise. Alle Fasern die eine Länge von 8 mm überschreiten, müssen vorher geteilt werden, da sonst eine gleichmäßige Benützung bei der Papier

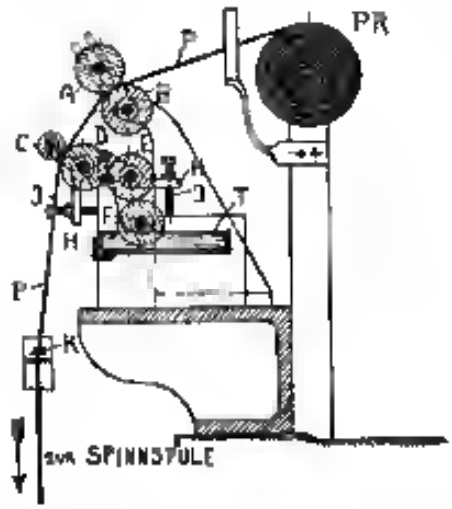
[1]) Für die weitere und nähere Kenntnis dieser Behandlungs- und Arbeitsweise führt ich das bestbekannte Werk „Papierstoffgarne" von Prof. E. Pfaff, Verlag C. Löffler in Riga an, welches in objektiver Weise alle Eigenarten der betr. Industrie bespricht.

Digitized by Google

maschine nicht durchführbar ist. Es genügt für Papierstoffgarne eine Faserlänge von 0,3 bis 3 mm.

Die Fabrikation der Zellstoffgarne. Zu Beginn der Papiergarnerzeugung behalf man sich mit rein mechanischen Teilungsmittel, jedoch schon nach kurzer Zeit tauchten die ersten Versuche auf, durch Kochung mit Chemikalien, wie doppelt schwefelsaures Kalk, die Aufschließung zu verbessern.[1]) (Die als Fußnote angegebenen Patente sind zum Teile der Zusammenstellung nach Prof. E. Plaut entnommen.) Verständlich ist es, daß diese unvollkommene Methode, welche kaum die erforderliche Eigenschaft für eine Textilfaser hervorbringen konnte, keine Verbreitung erlangte. Ueberdies mußten lange Fasern beigegeben werden und dennoch war ein gleichmäßiges Garn schwer zu erzielen. — In derselben Zeit wurde in Frankreich ein Verfahren eingeführt, welches bezweckt, grobe Hanf- Federn nur leicht angefeuchtet oder trocken, durch Angleichung und Ausstreichung oder Krempeln in einer Art Flor anzuordnen, welcher sodann durch klebende Beimittel in verbunden ist. Getrocknet erfolgt das Zerschneiden in Bändern um flaches Schußgarn zu erhalten. Anderseits sind die geteilten Bänder mit Lösungsflüssigkeiten unter Zwirnung mit textilen Rohmaterialien zu benetzen. Diese Erfindung wurde bereits überflügelt.[2]) — Eine neue Richtung hatten die Patente von Clavier & Cie., Leipzig zur Folge.[3]) Die Erfinder benetzen lediglich eingeleimtes Papier, schneiden dasselbe zu schmalen Streifen (2—3 mm) und wickeln es auf eine Spule. Bei hohe Drahtgebung wird die Spule von einer Hülse lediglich gehalten, welche auf der angetriebenen Spindel aufgesteckt ist und sich lose drehen kann. Die Spindel hat unten einen beidseitig abgebogenen Bügel befestigt, dessen aufrechter Arm als Fadenführer ausgebildet ist. Der Papierstreifen wird von der Spule zum Fadenführer und weiter an einem Abzugwalzenpaare geleitet und von letzteren ständig angezogen. Da die Spindeldrehung im Sinne der Abwicklung erfolgt, so wird der Bügel mit dem Fadenführer Garndrehung verursachen, indem auch die Spule der Rotation folgt. Nach entsprechender Anfeuchtung wird der Faden durch eine zweite Walzenanordnung zwecks Rundung durchgelassen; das letztere Walzenpaar erhält größere Geschwindigkeit, damit eine kleine Verstreckung erreicht wird. Anschließendes Trocknen und Aufspulen beschließen den Vorgang. Die Erzeuger benennen das Garn mit „Xylolin" (Griechisch Xylon = Holz). — Bezüglich der Papierschneidung wäre zu erwähnen, daß Kreismessern von Goebel, Gebr. Sinclair schon seit 1893—1898 patentiert sind. Sie beruhen meist auf Teilung durch Kreisscheiben und sollen genauen, staubfreien und glatten Schnitt geben. Eine neuere Bauart der Firma Klein, Heedt & Cie., in Düsseldorf besorgt sogar der Papierstreifen-Schneidung der Umwickeln, weshalb die Streifenrollen ohne jede weitere Behandlung direkt der Papierzudrehmaschine vorgelegt werden können. Die Maschine ist für schmale und breite Rollen gebaut und kann auch mit Pendelwicklung ausgestattet sein. Kraftbedarf bei 750 mm Arbeitsbreite ca. 1 PS, Raumbedarf 175 × 150 cm.

Auf dem gleichen Prinzip wie die vorstehende Besprechung nach Clavier, beruht eine bewährte Konstruktion der Firma Klein, Heedt & Cie. Durch die Beigabe der Feuchtigkeit wird der Papier geschmeidiger, hält besser und können darauf selbst empfindlichere Papiere gesponnen werden. Die Flüssigkeit kann Wasser sein, oder als Farbflotte aufbereitet werden, wenn das Garn Farbe erhalten soll. Ebenso ist es statthaft, Zusätze zu geben, die verschiedene Eigenschaften wecken und erhöhen, zum Beispiel Zähigkeit, Festigkeit, Geschmeidigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit usw. Man findet dabei die Anfeuchtwalze zwischen den Lizierwalzen und der Spindel angeordnet, damit die Fadenführung der feuchten Garne vermieden ist, weiters wird die Festigkeit gehoben, da das Streifen unmittelbar nach der Anfeuchtung erhält, auch kann dann stärkerer Draht gegeben werden. Der Hauptteil dieser Patentes ist im Vorhergehenden Figur 1 dargestellt.



Figur 1

Der Papierstreifen P wird von der Papierrolle PR, welche in einem Ständer drehbar gelagert ruht, durch das Lieferwalzenpaar A und B abgezogen und läuft zwischen diesen hindurch dem Anfeuchtwalzenpaare C und D zu. Die Anfeuchtflüssigkeit befindet sich im Troge T und wird durch die Eintauchwalze F auf die Zwischenwalze E und von letzterer auf die Anfeuchtwalze D übertragen, die sie dann den Papierstreifen mitteilt. Um den Preßdruck regeln zu können, sind die Walzen D und E in Bügeln H gelagert, welche mittels Stellschrauben J den Abstand ändern lassen. Von den Anfeuchtwalzen wird der Streifen über eine Führungsstelle K zu den Spinnflügeln geleitet, welche am besten senkrecht oder nahezu senkrecht unterhalb der Feuchtwalzen stehen sollen. Eine derartige Einrichtung kann ähnlich dem Flügel der Wetterspinnmaschine nachgebildet sein, besser und jedoch spezielle Bauarten, die auf die Eigenart dieses Materials mehr Rücksicht nehmen, wir kommen später auch zu einer solchen Spezialkonstruktion.

Auf der obigen Maschine können Papierstreifen von 2—15 mm Breite verarbeitet werden und sind Papier-Stärkegrenzen wie Seidenpapier von 10 g pro m² bis Papier von 100 g pro m² zulässig. Zur Bedienung genügen bei beidseitiger Anordnung bis zu 100 Spindeln ein bis zwei Mädchen, da infolge der verbesserten Anordnung die Fadenbruch-Gefahr entfällt. Der Raumbedarf beträgt ca. 780 × 140 cm und wird bei einer fährtigen 100 Spindeln eine Kraft von ca. 3 PS benötigt. Mit einer größeren Spindelanzahl ausgerüstete Maschinen werden gleichfalls gebaut, doch schafft dabei kein Gewinn heraus.

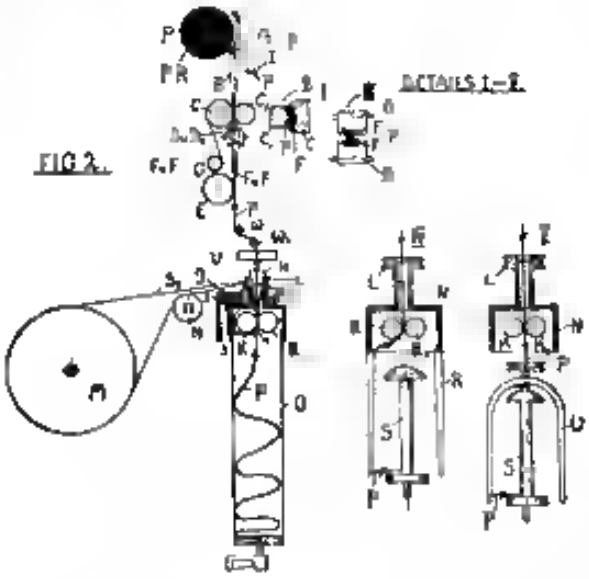
[1]) Dr. A. Mitscherlich, ab 1890, mit 2 Zusatzpatenten „Verfahren aus Holz spinnbare Fasern und Nebenerzeugnisse herzustellen."

[2]) Pierre Victor Bonnard, ab 1893. „Verfahren zur Herstellung von Garnen und Geweben aus faserigen Materialien jeder Art."

[3]) Clavier & Cie., ab 1895. „Verfahren zur Herstellung von Fäden aus gedrehten Papierstreifen." Derselbe ab 1897 „Spindel zum Drehen von Papierstreifen zur Herstellung eines Papiergespinstes."

Digitized by Google

Eine weitere Neukonstruktion bringt die Figur 2 mit den Detailschnitten I—V der Versuchsanlage, die dem Patente von Heinrich Cuhnl in Ingrowitz und Otokar Rozvoda in Hlinsko unternommen ist und ein Spinnstuhl für Papiergarn benannt worden. Da die Papierstoffgarne nur angedreht werden und höchstens ein schwaches Anstreichen erfahren, also keinen Vorzug erhalten wie die Textilgarne, so ist der Ausdruck „Spinnen" nicht gerechtfertigt. Es allen mit „Zwirnen" zu bezeichnen, nehmen wir noch richtiger, da durch dort mehrere Einzelfäden (wenigstens zwei) ineinander verdreht werden und sich dieser Gedanke allgemein Ist gesetzt hat. Allerdings ist die Arbeitsweise Lieferung ohne Verstreckung und Drahtgebeg mit der Methode der Papierstreifenzudrehung mehr gleichartig. Um klarer eine einfache Ausdrücke einzuführen, wollen wir die Bezeichnung Spinnen beibehalten. Übrigens gibt es in der Textil-Industrie mehrere grundverschiedene Gleichbenennungen (Lodes als Werengatteng, Laden ein Rohware, Scheren Schwerfes oder Zettele und Scheren ele Appretur arbeit usw.)



Zur eigentlichen Beschreibeg zurückkehrend finden wir in der Figur 2 als das Charakteristischste einen Faltapparat, welcher vor der Aufnehrvorrichtung den Papierstreifen verschiedene Formen gibt, um durch diese Gestaltung den Faden größeren Ansprüchen gerecht zu machen. Die Hauptfigur zeigt wieder eine Papierrolle PR mit den aufgewickelten, geschnittenen trockenen Papierstreifen P, welche über einen Führungsstab A dem Faltapparate zugeführt wird. Der letztere besteht aus einem trichterförmigen Faltungsleiter B, der die Aufgabe, den Papierstreifen nach der beiliegenden Form, wie das Detail I darstellt, zusammenzulegen. Weiterhin folgen zwei Faltwalzenpaare C und C_1 sowie D und D_1 mit normal zueinander stehenden Achsen. Die Walzen C und C_1 haben den Streifen P nach dem Detalle II zu falten, während die Walzen D und D_1 ein Zusammendrücken gemäß dem Detail III verursachen, einmal den Rändern noch immer geringt festhalten. Zur gleichmäßigen Drehung oder Umwindung die beiden Walzenpaare sind hier ewer von einer Walze E bewegte endlosen Bändern (Heeptiger) F und F_1 aus Leder oder Gummi angeweendet, dessen überdies die Aufgabe zufällt, da nur noch zwischen die Walzenpaare hindurchlaufen, den Papierstreifen zu legen und zusammenzudrücken. Von der Antriebwalze E aus ist eine Spannwalze G stellbar, um den Andruck nach Bedarf zu verzelassen oder die Abstellung hervorzurufen. Das so zu Faltapparat behandelte Streifenmaterial bildet von Hendeue etwas eingedreht ein vorläufiges Vorgarn. Werer gute Papiersorten bei der Verarbeitung herangezogen, so kann jeder Spinn- bzw. Zwirnsystem zur Fadenendrehung Anwendung finden.

Geringem Papiersorten sind so brüchig und müssen entbehrlich angeordnet werden. Diese Vorrichtung bei Vorgedanken, hätte dann eine ähnliche Wirkungsweise zu haben, wie es bereits zweimal erklärt wurde.

Die in der Hauptfigur skizzierte Spinnerei-Einrichtung hat vor allem zwei Führungswalzen vorgesetzt (W und W_1), um einen einheitlich runden regelmäßigen Draht zu erhalten. Diese Vorrichtung ist ja von anderen Spinnmaschinen bekannt und wird auch dort der letzte Fadenleiter entsprechend befestigt. Betrachten wir eingehender den Gang des sogenannten Vorgarnfadens, so passiert derselbe zuerst einen trichterförmigen Leiter H (ein etwas verstreckt ne wurden) und gelangt hierauf zur eigentlichen Zudrehvorrichtung. Hier sehen wir in dem sich drehenden Gehäuse J zwei Abzugwalzen K und K_1, welche von den ersteren durch die Stirnräderübersetzung 1 und 2 sowie den Schneckentrieb 3 und 4, angetrieben werden. 1 ist fest, 2 ein wechselbar, um für die verschiedenen Materialien eine verschiedene Geschwindigkeit erzielen zu können. Das Gehäuse J hat ebenso einen Wirtel L, der von einer endlosen Schnur S_1 der Antriebstrommel M Mitnahme erhält. N ist eine Spannrolle. Angesammelt wird das Material in einer Kanne O, die hier mit Oeffnungen (Schaulochen) ausgestattet sein müssen, damit man die Anhäufung des Garnes beobachten, die Lagen andrücken oder die Kanne auswechseln kann.

Das Detail IV ist die direkte Spulenaufwickelung angewendet, wobei der Faden durch einen Flügel R unmittelbar auf die Spule S aufgewickelt wird. Hingegen verbildlicht Detail V dasselbe Prinzip, doch erscheint der Flügel U nicht mit dem Gehäuse N fest verbunden, sondern gesondert angeordnet und betrieben. Den Flügel kann gegebenen Falls auch durch eine Ringdrehung ersetzt werden.

Wie weit sich diese Erfindung eingeführt hat, bin ich sehr in der Lage zu konstatieren und ist auch die Zeit hierfür noch zu kurz. Jedenfalls sind die verschiedenen Grundgedanken äußerst bemerkenswert und werden zum mindesten dankbare Anregung bieten.

(Fortsetzung folgt.)

Die Verfahren zur Behandlung des Holzes mit Chemikalien zum Zwecke gegen die verschiedensten Einflüsse beständige Produkte zu erzeugen.

Tabellarische Uebersicht der einschlägigen Literaturatur von Dr. S. Hahn

Wie aus folgendem ersichtlich hat man die verschiedensten Chemikalien auf Holz zur Einwirkung gebracht und dadurch sowohl gegen Feuer, Wasser, Atmosphärilien und Luftwasser (nebst Alt) widerstandsfähige Produkte erzielt. Die hierher Ueberblick wegen behandelt die folgende Tabelle:

a) die Verwendung anorganischer Verbindungen (Salze, Säuren usw.),
b) die Verwendung organischer Verbindungen u. dgl. (Kreosot, Teer, Oele usw.),
c) die gleichzeitige Verwendung anorganischer und organischer Verbindungen zur Holzbehandlung und endlich
d) verschiedene (allgemeine) Arbeitsweisen.

a) Die Verwendung anorganischer Verbindungen (Salze, Säuren).

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsch. Patente		
1360/1886	Mahdis, H.	Man läßt in das Holz mittels geeigneter Vorrichtungen eine Kupferlösung eindringen.
1187/1886	Mingham, W.	Holz wird durch Kochen in einer Ammoniakhaltigen Lösung feuersicher gemacht. Eventuell nimmt man kleinere Mengen von Natriumphosphat oder Ammoniumsulfid oder Ammoniumsulfat zu diesem Zwecke.
1598/1886	Coady, H. B.	Das Holz wird mit einer Kalium- oder Natriumpermanganatlösung behandelt.
2751/1886	Bronnan, R. A.	Behandlung des feuerfeiten zu machenden Holzes mit einer Wasserglaslösung.
3077/1887	Stallit, E.	Zum Feuersichermachen imprägniert man das Holz mit einer Alaun- oder Wasserglaslösung.
1306/1886	Bonnan, R. A.	Das Holz wird mit einer Lösung von Kupfersulfat oder anderen Metallsalzen, Kaudasin und Natriumsulfat in einem Kessel unter Erhitzen behandelt.
2282/1888	Kanonne, T.	Das Holz wird entweder mit einer Alkalisilikatlösung und dann mit einer Calciumchloridlösung oder mit einer Eisen-, Kupfer-, Zink-, Blei- oder Bariumsalzlösung behandelt.
2506/1888	Clark, W.	Zunächst wird das Holz mit einer Zinksilikatlösung und alsdann mit einer Laugenlösung behandelt. Hierauf wird es gebleicht und mit Kupfersulfat und Natriumsulfid imprägniert.
2822/1888	Bathell, J.	Das Holz wird mit Kupfersulfat, Sublimat (Quecksilberchloridlösung) oder Zinkchloridlösung behandelt.
2164/1889	Hatton, W.	Das zu Schiffsbauzwecken zu verwendende Holz wird mit einer Porenlösende Calciumsulfat, Gips u. dgl. unter Druck behandelt. Die Salze werden auf bezw. in dem Holz selbst gebildet.
966/1890	Mangin, M.	Chlor oder ein anderes Gas wird mit Hilfe von Dampf oder Luft in das Holz eingetrieben.
2731/1890	Cobley, T.	Eine durch Lösung eines Gemisches von kalcinierten Kupferoxyden mit Magnesium-, Natrium- oder anderen Calciumsalzen erhaltene Flüssigkeit dient zum Imprägnieren des Holzes.
69/1891	Langwald, W.	Holzstäbe werden in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht und dann erhitzt in geschlossenen Kesseln.
636/1891	Coombs, J. C. und Weigelt, J.	Holz wird mit einem Bittersalz und dann mit Kieselfluoride zu einer Feuersichermachung imprägniert.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
877/1861	Bannow, I.	Holz wird zunächst mit Wasserglas imprägniert und hierauf mit einem löslichen Salz eines nichtflüchtigen Oxyds der Aluminiumsalze oder Kieselsäure behandelt.
1175/1861	Cobley, T.	Holz wird mit einem Alkali-, Erdalkali- oder Magnesiumsalz oder -oxyd und dann mit Kieselfluorkalk oder Kieselsäure behandelt.
220/1862	Clutch, A. H.	Behandlung des Holzes mit Barytlösung und dann mit einer Kieselsäurelösung.
338/1862	Clark, W.	Das Holz wird in weiches Wasser eingetaucht, getrocknet und dann mit heißer Luft und Schwefelsäure behandelt.
2750/1862	Chalmond, S.	Das Holz wird imprägniert mit Kupfersulfat, Eisensulfat, Ammoniumsulfat oder Alaun.
2841/1862	Clark, G.	Unverbrennlich wird das Holz durch Sättigen mit Alaun oder einer Metallsulfatlösung gemacht.
243/1866	Barlow, H. B.	Das zu konservierende Holz wird in einem offenen Kessel mit überhitztem Dampf und einer heißen Metallsulfatlösung unter Druck behandelt.
330/1868	Newton, W. E.	Behandlung mit Kupfersulfat und Dampf.
1573/1866	Cadge, W. E.	Das Holz wird hoch erhitzt und dann in eine Metallsulfatlösung oder Fuchsinlösung oder Oel oder Pech eingetaucht zu Verfestigung, Färbung oder Wasserdichtmachung des Holzes.
1900/1866	Chaslin, L. A. M.	Das feuersicher zu machende Holz wird in eine Natron- oder Natriumsulfidlösung gelegt und getrocknet.
89/1868	Clark, W.	Als Konservierungsmittel für das Holz dient angesäuertes Wasser.
2280/1868	Darie, J.	Das zu konservierende Holz wird in eine Lösung von Antimon in Wasser, evtl. in Gegenwart von Antimonsulfid und Aluminium, Kieselsäure oder Eisen enthaltenden Substanzen (durch Einleiten von Kohlensäure in das Wasser löslich gemacht) eingebracht und dann mit Luft behandelt, wodurch die genannten Substanzen ausgefällt werden.
2245/1869	LaGentraye, A. de	Holz wird in einem Bad von Kupfersulfat, Pottasche, Alaun, Kochsalz und Kalkwasser erhitzt.
3174/1869	Spiers, R.	Das Holz wird mit Calciumsulfidlösung unter Druck behandelt.
2006/1871	Dunn, T.	Das Holzwerk getrocknet und dann zwecks Feuersichermachung mit Natriumwolframat imprägniert.
2097/1872	Hill, K. C.	Das zu konservierende Holz wird mit Silikatlösungen behandelt, denen ev. Wolframate, Phosphate der Basen zugesetzt werden, es behandelt man Sulfate oder Sulfide oder mit Teer versetzte Kautschuklösungen. Auch Latexlösungen und Tanale kann man benützen.
2150/1873	Bruce, C.	Kalk wird mit Hilfe des Vakuums in das Holz eingetrieben.
2473/1873	Mitsumdes, D. O.	Verwendung eines Gemisches von Eisenoxyd, Bariumsulfat, Schwefelsäure, Aluminiumsulfat, Natriumsulfat und Kieselsäure.

Digitized by Google

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Patente		
2507/1878	Lecoh, W	Gemische von Lösungen von Kaliumsulfat, arsenigen Säuren und Natriumsalzlösungen dienen zum Behandeln des Holzes, um es gegen Insekten zu schützen.
1000/1880	Jones, T	Das Holz wird mit Natriumsulfat behandelt.
3075/1878	Wauldsby C. P. H	Das Holz wird evakuiert und dann mit einer ammoniakalischen Lösung im Ueberschuß enthaltenden Calcium- oder Bariumsulfitlösung unter Druck behandelt.
4183/1874	Naud, T	Soda oder Alaunlösung dienen zum Feuersichermachen des Holzes.
969/1875	Wirth, P	Das Holz wird zunächst mit einer verdünnten Kalksulfidlösung getränkt, dann lufttrocken und einer dünnsäuretreienden sodann mit einer reinen Kalksulfidlösung und schließlich mit verdünnter Eisenlösung behandelt.
4144/1880	Gadge, W. E.	Kaliumsulfidlösung und eine Lösung Kaolinsäure und Alaun dienen zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen u. dgl.
1196/1876	Morgan-Brown, W	Eine Lösung von Alaun, Kaliumsulfat, Natriumsulfat und Natriumjodid wird auf das evakuierte Holz unter Druck zur Einwirkung gebracht.
1560/1878	Lade, W. R.	Erst wird das Holz mit Kaliumsulfat und dann mit Chlorkaliumlösung behandelt.
4795/1880	Mc Kenzie, G. R.	Kochen des Holzes in Sodalösung = Feuersichermachung des Holzes
4873/1877	Gaudner, J	Das für Flechtzwecken bestimmte Holz wird mit einem Bleisalz- und dann mit einer Soda- oder Natriumsulfatlösung behandelt. Auch kann die Nachbehandlung mit Calciumsalz und schließlich mit Salzsäure ausgeführt werden.
110/1878	Clark, A. M	Das Holz wird einer Behandlung mit Mäßigen Bleisalzen, mit oder ohne Zusatz von Kreosot, Asphalt oder dergl. unterworfen
487/1880	Lade, W. R	Das Holz wird gedämpft, dann mit Bleisulfat und schließlich mit Bariumchloridlösung behandelt.
3261/1878	Gardner, D. R.	Aldehyde aus neuen Dämpfen und hierzu Quecksilberoxyde (aus Quecksilber- und Salpetersäure) werden auf das zu konservierende Holz einwirken gelassen
2705/1879	Spence, J. B	Metallsulfide werden mit geschmolzenem Schwefel gemischt und mit dem Gemisch wird das Holz in der Hitze übergossen.
3900/1880	Orath, L. A.	Das Holz wird in einem geschlossenen Kessel unter Vakuum der Einwirkung von Dampf und einer Natrium- oder Magnesiumsulfatlösung ausgesetzt, worauf man Calciumchloridlösung darauf einwirken läßt.
4096/1880	Lade, W. R.	Die Holzgegenstände werden mit einer Kupfer- Zinn- oder Zinksulfatlösung behandelt
3861/1882	Gleason, P. C.	Dampf (Hochdruck), eine Zinksulfat- und eine Calciumsulfatlösung sind die anzuwendenden Konservierungsmittel für das Holz
3676/1880	Fielding, T. H. und James, A. H	Um Holz vor dem Verfaulen zu schützen, wie z. B. Schiffsholz, überzieht man es mit einer dünnen metallischen Schicht.
6841/1883	Adat, C. D	Das zu konservierende Holz wird mit hygroskopischen Substanzen (Kochsalz, Chlorkalzium) und Alaun bedeckt.
6800/1880	"	Man tränkt das Holz in einer Lösung von Bleisulfat, Kochsalz und Alaun.
18423/1884	Alexander von N. A	Holz wird zwecks Wasserdichtmachung in eine Lösung einer basischen Seife (Alaun, Aluminat oder dergl., Calcium- oder Eisenverbindungen) eingebracht gespült und getrocknet

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Patente		
9126/1886	Redlich, G. F	Das Holz wird gut getrocknet und mit einer Lösung von 4 Teilen Zinnsalz und 3 Teilen Magnesiumsulfat in 20 Teilen destillierten Wasser imprägniert, getrocknet, mit einem Gemisch von geschmolzenem Teer und Wasserglas angestrichen, mit einem Gewebe überzogen das mit Borax imprägniert ist und das Ganze mit einem Gemisch von 30—40 Teilen Ammoniumsulfat, 35—40 Teilen Gips und Wasser übergossen zu Feuersicherungszwecken des Holzes.
(3284)1890	Lake, H. H	Das Holz wird in Schwellen oder Balkenform in einen Zylinder eingeführt und darin mit Kaliumsulfat und dann mit Calciumsulfat imprägniert.
3705/1890	Haly, A. A	In das Holz wird nacheinander Calciumchlorid- und Kalklösung eingeführt. Das sich im Holze bildende Kalziumsulfit wird zu Kalziumsulfat oxydiert.
8921/1890	Neuhart, M.	Zwecks Feuersichermachung wird das Holz unter Druck mit einer Lösung von Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat und Chlorkalzium behandelt.
30246/1892	Salvin, Maria Cons. A. de u. Hollmann, A. A.	Erhitzen des Holzes mit einer Kochsalzlösung.
20664/1898	Pax, E. M	Holzmehl wird zwecks Feuersichermachung mit einer heißen Lösung von Ammoniumsulfat und -sulfatlösung behandelt
28020/1897	Higgins, H	Holz wird erst mit überhitztem Dampf, dann mit einer Aluminiumsulfat- und schließlich mit einer Kalziumchloridlösung behandelt.
28938/1897 D. R. Pat. Nr 102324	Simpson, H. V	Das Holz wird erst im Vakuum in das Illite und Wasser oder Monozyklodextrin dann mit einer feuersichermachenden Lösung und schließlich mit Zink oder Aluminiumsulfatlösung behandelt
Brit. Pat. Nr 17467/1898	Dimo, G. X.	Das Holz wird zwecks Feuersichermachung in einer heißen Lösung von 10 Teilen Ammoniumchlorid und 1 Teil Natriumammoniumphosphat behandelt.
26018/1898 Oest. Pat. Nr 8601 u. 8449 Amer. Pat. Nr 626538	Hausmann, d	Das Holz wird mit einer kochenden Lösung von Aluminiumsulfat und einem Gemisch von Eisen und Kupfersulfat und Kali behandelt
Brit. Pat. Nr 1468/1899	Sydenstr, C	Das feuersicher zu machende Holz wird erst mit Borax und dann mit Magnesiumsulfat behandelt. Zweckmäßigt nun noch Gips und Ammoniumchlorid bei.
4132/1899	Lake, H. H.	Zunächst wird das Holz mit Kalkmilch behandelt, dann getrocknet und dann einer heißen Lösung von Borax und Ammoniumsulfat ausgesetzt
8411/1899 Amer. Pat. Nr. 641429	Sahenkel, J	Gelber Kalk wird in einer Lösung von geschmolzenem Chlorzinkium gelöst und damit das feuersicher zu machende Holz im Vakuum gekocht.
Brit. Pat. Nr 11538/1902 Amer. Pat. Nr 646101 und 668227	Simpson, H. V	Ammoniumsulfat oder -sulfat und Zink oder Magnesiumsulfat dienen zur Imprägnierung des wasser- und feuersicher zu machenden Holzes
Brit. Pat. Nr 15235/1906	Dimo, G. X.	Ammoniumchlorid, Kaliumsulfat, Natriumammoniumphosphat und Alaun dienen zur Holzkonservierung
(8000/1906)	James, R. W	Das zu konservierende Holz wird erst eine Lage von verkleinertem Kaolin aufgegeben und dann wird es mit einem Hohlzwischigen Anstrich versehen.
8980/1900	Hadden, R.	Dipyrolsäure aus Ammoniak und der Magnesia, oder aus Ammoniak und Eisen, Zink oder dergl. werden im Gemisch mit Kreosot zur Holzbehandlung verwendet.

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Brit. Patent		
19615/1900 Oest. Pat. Nr. 3847 u. 3874	Ladiada, G. T	Das Holz wird mit einer Lösung von Borax, Borsäure und Ammoniumsulfat behandelt.
Brit. P. Nr. 15402/1901 Dänt. Pat. Nr 15340	Payrabendt G.	Das Holz wird in einer Tonerde enthaltenden Natriumaluminatlösung auf 270—300° F. erhitzt zur Holzkonservierung, Feuersichermachung.
Brit. Pat. Nr 820/1902 Oest. Pat Nr 22021 franz. P. Nr 319506, amer. P. Nr 690 878 und 690 879	Parrell, J. L.	Zum Feuersichermachen des Holzes dient eine Aluminiumsulfatlösung, der man ätzende Salze und Magnesiumsulfat oder Ammoniumsulfat zusetzt.
Brit. Pat. Nr 15316/1901	Allana C. A	In das zu konservierende Holz werden taschenartige Vertiefungen eingebohrt und diese mit einer Mischung von Borsäure, Ammoniak, Sublimat und evtl. Natriumsulfat sowie Kupferacetat gefüllt.
3051/1902	Bruce, F. H.	Das feuersicher zu machende Holz wird in einem geschlossenen Zylinder unter Druck mit einer Lösung von Kochsalz, Natriumsulfat oder Alaun imprägniert.
4904/1902 O. S. P. Nr 141 174 und 144500, franz. P. Nr 318125 und 316 004	Farrell, J. L.	Zum Imprägnieren der Hölzer dient eine Calciumlösung, Kaliumsulfat, den als Kaliumsulfat, Sulfat oder Metallsulfat zugegeben werden
Brit. Pat. Nr 9088/1902	Cullen Primrose Aarsiallen und Warr W	Das Holz wird zunächst mit Natriumsulfat, dann mit einem jüdischen Tränkmittel und mit Salz mit Natriumsulfat oder Ammoniumsulfat behandelt
27840/1903	Gautsch, C.	Ein Gemisch von Ammoniumsulfat und -borat dient zum Feuersichermachen des Holzes.
22165/1904	Pardin, W. H. und Wolfe Brop. & Tod	In die Poren der Holzes wird mit Hilfe geeigneter Salzlösungen ein Metallsulfat oder Natriumsulfat eingebracht.
16908/1906	Hualgrs W	Fäulnisstoffe des Zinks oder Natriums werden heiß zum Imprägnieren des Holzes verwendet und dann das letztere rückwärts lesen
11294/1906	Hauerlmann, F	Man wendet dabei eine mangansulfathaltige Adsorptionslösung grünen Zinksulfat und Aluminiumsulfat zum Imprägnieren des Holzes an. Es erscheint nun das Eisensulfat durch Niederschlag.
1335/1906 O. E. P. Nr 151877 dänt. P. Nr 26008, franz. P. Nr 362253	Paulsen, A. A. V	Holz wird mit Metall- (Zink)stücken überzogen, so daß sich unter dem Einfluß der Atmosphäre Halogen Salze bilden, die in das Holz eindringen
Brit. Pat. Nr 4496/1906	Seidman, M	Das Holz wird erst mit direktfärbenden Stoffen und dann mit Aldehydlösung behandelt.
7968/1906	Kadn, A	Das feuersicher zu machende Holz wird in einer Oberfläche mittels Salpeterlösung gemischt, die dann eingebrannt wird.
17620/1906	Rosen, C. und A. R. P. Aaldumalster Co.	Holzplatten werden unter Druck und Erhitzen mit einer Aldehydlösung und dann mit verdünnter Sodalösung behandelt.
5897/1907	Jensen, H. Sriles	Rohrholz wird mit einer Chromsäure-Phosphorsäure- und Chromsäure enthaltenden Lösung imprägniert.
12000 und 17002/1908	Bdardard. R.	Wasserpflanzen wird mit Chromsäure und geringen Mengen von Metallsalzen versetzt mit Imprägnierungsflüssigkeit
8176/1909 dänt. P. 4000, amer. P. Nr 966 600, franz. P. Nr 396 330	Garlaedr J.	Das Holz wird mit einer Lösung von freiem Ammoniak und Kupfer- und Zinksulfat behandelt.

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Brit. Pat.		
12887/1909 u. 23209/1911 sowie P. Nr. 48253, amer. P. Nr 971104, franz. P. Nr 408 370, schweiz. P. Nr 46 329	Harrlmann, F	Gemische von Eisensulfat, Ammoniumsulfat oder Sulfamid und Magnesiumchlorid dienen zur Behandlung des Holzes
Brit. Pat. Nr 3740/1910, amer. P. Nr 974 902, D. R. P. Nr 235513, schweiz. P. Nr 50 888, franz. P. Nr 411 379	Hartmann, O. und Schwendimann A.	Man mit Natriumhydroxid im Überschuß versetzte Zinkchloridlösung läßt man auf das Holz einwirken.
Brit. Pat. Nr 8458/1911 amer. P. Nr 997 588, franz. P. Nr 427378	Kaumann, B	Das Holz wird zunächst mit konzentrierter Ammoniakdrängung und dann mit Wasser behandelt.
Brit. Pat. Nr 19172/1910	Marda, C. Ch. E	Zur Imprägnierung der Hölzer dient eine Lösung von Zinkchlorid und Aluminiumsulfat bei 55° C., worauf man die Temperatur auf 70° C erhöht.
Deutsche Patente		
328	Zassner H.	Gegen Hausschwamm wird das Holz mit einem Gemisch von Wasserglas, Calciumsulfat, Borsäure und Kieselgur imprägniert.
9251	Perez P. de la Sala	Kalihydrat enthaltende Aluminiumlösungen dienen z. Feuersichermachen der Hölzer verwendet
25487	Wiendrlmann, J	Das Holz wird mit einer Lösung von Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Borsäure und Ammoniumchlorid gekocht zu Feuersichermachen des Holzes.
65830	Onekan, O. A	Holz wird in alkalischer Lösung mit dem elektrischen Strom behandelt zu Holzimprägnierung
79277	Baumann, H.	Calcium dient zum Ätzen von Hausschwamm.
80426	Grenda B	Das Holz wird mit einer Lösung von pyrophosphorsaurem Kali in schwefelsaurer Säure behandelt.
96385	Haarelmann, P	Holz wird zuerst mit einer alkalischen Lösung von Eisensulfat und Aluminiumsulfat und dann mit einer Lösung von Chlorzinkzinn und Baldrianöl behandelt.
110967	Prinzenhaus K.	Zuerst wird das Holz mit einer wässerigen Lösung von Borsäure und Borax und hierauf mit mit Eisensulfatpulver oder metallischem Zink versetzter Borsäurelösung behandelt.
111328	Bauhorr G	Das Holz wird mit Lösungen von Chromsäure (Chromsäure) unter Druck gekocht.
113410	Brandel, J.	Behandeln des Holzes mit einer Lösung von Calciumchlorid und Natrium.
124409	Niedrlmann Br	Ammoniumsulfat eventuell als Gemisch mit Borsäure dient zur Holzimprägnierung (Feuerschutzmittel).
130944	Bartrr L. und Hlaslar L.	Ein Gemenge der Lösungen zweier Salze bzw. eines Salzes und einer Säure aus diesen, das eine erst bei höherer Temperatur in unlöslich Salz bildet, dient zum Imprägnieren des nachher zu erhitzenden Holzes
134170	Harnelmann, P	Das Holz wird mit einer siedenden Lösung einer (zusammenkristallisierten) Gemenge von Eisen- und Kupfersulfat und Kalisulfat unter Druck bei 130—140 behandelt
134969	Fayarrdandr G.	Behandlung des Holzes mit einer Tonerde enthaltenden Natriumaluminatlösung

Digitized by Google

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Deutsche R.-Pat.		
128207 Zus. P. 9839	Schmidt, A.	Behandlung des Holzes mit einer Lösung von Ammoniaksalz und Kalium-kardmat = Feuersicherungsmittel.
151641	Warr, W.	Imprägnieren des Holzes mit Titansäure.
152006 Zus. P. 149017 franz. P. Nr 535412,	Deutsche Hanf-Manufaktur C. Baron,	Das Holz wird bei einer Temperatur unter 100° mit einer basischen Ammoniak enthaltenden Lösung von Ammoniakalsalz und Ammoniakalkar imprägniert.
D. R. P. Nr. 167042 166665 Zus. Pat. Nr 590111	Farrell, J. L. Weimann, K. H.	Natronsilikat Kochsalz und Ammoniak = Konservierungsflüssigkeit. Man behandelt das Holz bei 100-150°C und einem hydraul. Druck von 2 bis 3 Atm. mit einer aus Eisensilikat, Kupfersilikat, Aluminiumsulfat und Kalium bestehenden Flüssigkeit.
D. R. P. Nr 171519	Salomon H. M. und B.	Besondere Behandlung des Holzes mit kieselsäurehaltiger Natronlauge in der Hitze.
179067 Zus. P. 303118, franz. Pat. Nr 359314	Heiligar W.	Das Holz wird mit heiß gesättigten Lösungen von Kieselfluorwasserstoff getränkt.
D. R. P. Nr 209236	Vereinigte Chem. Fabriken an Leopoldshall A. G.	Das Holz wird mit einer Chlormagnesium-Aluminiumsulfat u. Magnesia sowie Sand angestrichen.
229075	Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger	Das Holz wird mit einer ammoniakalischen Lösung der Fluoride, Chromate, Arsenite, Arsenate, Antimonite von Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zinnium und Silber behandelt.
232290	Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger	Holzimprägnierungsmittel bestehend aus mit Ammoniak behandelten wässrigen Lösungen oder Emulsionen von Sodwasserstoffen, Arsenikum, arsenigen Säure, Antimonsäure, antimonigen Säure, Chromsäure oder Gemengen dieser.
287085, dritt. Pat. Nr 6606/1906, franz. P. Nr 400895, amer. P. Nr 905900, 955702 und 906154	Cölsing, W. E.	Eine wässrige, am besten siedende Kaliumpentasulfidlösung wird auf das Holz zur Einwirkung gebracht.
D. R. P. Nr 211707	Cassam, M. van	In Ammoniak gelöste Kupfer- und Zinksulfate dienen zur Konservierung des Holzes.
241909	Weimann, K. H.	Das Holz wird mit Lösungen von Schwermetallsalzen = starken Säuren und Salzen, schwächeren Säuren und Fluorsalzen imprägniert.
251258, franz. P. Nr 456211	Nehring, A. L. C.	Elektrische Behandlung des Holzes in Gegenwart einer Salzlösung.
Deutsche Patente		
4848	Zenkner G.	Das Holz wird mit Lösungen von Chromsäure-Salzen. Chromsäure unter einem Druck von 2-3 Atm. einige Stunden gekocht.
13453	K. K. Kriegsverwaltung	Behandeln des Holzes mit Fluoriden oder Kieselfluoriden mit oder ohne Zusatz von Fluorsalzen oder Silikofluoriden.
51274 franz. P. Nr 370548	Bada, J. und Faeds, G.	Imprägnieren des Holzes mit einer wässrigen Lösung von phosphorsauren Chromoxyd und Chromsalzen.
Oesterr. Pat. Nr 80007 franz. P. Nr 361023	London & Co. und Malenkovic B.	Eine Lösung von saurem Schwermetallsulfat wird mit oder ohne Zusatz von Fluorsalzen oder Ammoniak oder Fluorammon allein oder mit Ammoniak mit nachheriger Zugabe von Fluorammon versetzt = Holzkonservierungsmittel.

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Deutsche Patente		
32908, franz. P. Nr 391908 30081	London & Co. und Malenkovic B. Malenkovic B.	Lösung aus Schwermetallsulfaten und Alkalisulfaten = Holzkonservierungsflüssigkeit. Gemische von Schwermetallsulfaten und Alkalisulfaten werden in solchen Mengen angewendet, daß beim Eintrocknen ein wasserunlösliches Schwermetallsulfat sich auf bzw. in dem Holz abscheidet.
30082 (Zus. zu P. Nr 30081)	Malenkovic B.	Anwendung von Schwermetallsulfaten und überschüssigen Fluoriden zur Holzimprägnierung.
43701	Gulbe Rüdiger	Das Holz wird nacheinander mit der neutralen Lösung eines Schwermetallsulfates und einer Alkalisulfatlösung imprägniert.
43891	Aug. Müller Söhne	Flüssigkeit enthaltendes Kieselfluornatrium und Soda läßt man dicht auf das Holz einwirken.
46681	Hartmann O. und Schwardt nar O. A.	Behandlung des Holzes mit Natriumsulfatlösung.
54890	Kraidl & Haller	Behandlung des Holzes mit flüssigen Salzen der seltenen Erdmetalle und dann mit einem Fluorid.
Amerikan. Patente		
500403	Hall F.	Behandlung des Holzes mit einer Lösung von Alkalihydrat, Alkalicarbonat und Alkalisulfat oder Alkaliarsenit, Alkaliarsenat, Alkaliarsenat, Alkalisulfid oder Alkalisulfid, Metallsulfid.
522254	Sale J. R.	Behandlung des Holzes oder Alkalicarbonatlösung, Kohlensäure, ausgefällten Kieselsäure und Schwefel.
528560	Kenaga J. S.	Eintreiben einer Lösung von Silicium, Zinksulfat und Kupfersulfat in das Holz und Behandlung des Letzteren mit elektrischem Strom.
537368	Myers H. C.	Erhitzen des Holzes in Gegenwart von Kohlenstoffgas.
560614	Geisler J. F.	Überziehen des Holzes nach seiner Imprägnierung mit feuerabhaltenden Substanzen mit Ammon-Magnesiumphosphat.
675254	Gallowsky H.	Gemisch von Faserstoffen mit Borsäure, Chlormagnesium, Magnesiumhydroxyd und Ammoniumsulfid = Holzschutzmittel gegen Wasserfäulnis.
679101	Vallance R. L.	Behandlung des Holzes mit einem Gemisch von Wasser, Antimonsalz, Salz und Kupfersulfat.
680495	Hassel mann F.	Behandlung des Holzes mit Eisensulfat, Aluminiumsulfat und Kalk enthaltenden Chlorkalklösung.
690702	Bledgett H. H.	Behandlung des Holzes oder einem Gemisch von Eisensulfat, Natriumsulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Kochsalz.
692930	Gallowsky, H.	Gemisch von Faserstoffen und Chlormagnesium = Schutzmittel gegen Wasserfäulnis.
696801	Konrad F. L.	Das feuersicher zu machende Holz wird mit Kaliumborat imprägniert.
698762	Cross W.	Behandlung des Holzes mit einer alkalischen Arsenikhaltigen und dann mit einer Kupfersulfatlösung.
706845	Winter A. O.	Zellulose wird mit Ammoniaklauge gemischt und erhitzt = Feuersicherungsmittel der Zellulose.
716528	Geisler, J. F.	Behandlung des Holzes mit Zinkammoniumsulfat und Ammoniumsulfat oder Ammon-Zinksulfat, Ammon-Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat.
801812	Schader K.	Zum Imprägnieren des Holzes dient eine Lösung von Magnesium-Ammoniumsulfat.

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Inactive Patente		
694213	Sprague J. B.	In das Holz werden Eisenstücke eingepreßt und dann eine oxydierende Flüssigkeit darauf zur Einwirkung gebracht.
700213	Daubo, O	Karbonisieren des Holzes
716608	Bleule G	Gemisch von Alaun, Pottasche, Hausgum, Glue, Kreide und Wasser = Mittel zum Feuersicherwachen des Holzes.
725452	Parrall, J. L.	Feuersichermachen des Holzes durch Imprägnieren mit Kreideleim und einem die Hygroskopizität des Letzteren aufhebenden Salz (Aluminiumsulfat).
729036	Bleule G	Ein Gemisch von Hausgum, Glue, Eiweiß und Wasser dient zum Feuersichermachen des Holzes.
729086	Cowles G. C	Behandlung des Holzes mit einer schwachen Alkalilösung.
736173	Lidme J. P	Behandeln des Holzes mit Zinkchlorid und Aluminiumsulfat.
751970	Hunter A. W	Man schmilzt Aluminiumsulfat mit Kieselsäure, löst die Schmelze und setzt Ammoniumsulfat zu = feuersicher machender Lösung.
838551	Chapman S. B.	Das grüne Holz wird mit Schwefelsäure behandelt.
896246	Marmolushe E.	Das Holz wird mit einer Lösung von Schwermetallsulfaten und einem Aluminiumsalz bei 80—90° C behandelt.
896400	Howard, Ch.	Das getrocknete Holz wird mit einer Magnesiumsulfatlösung behandelt, dann erhitzt und schließlich mit einer dünnen Kupferchloridlösung imprägniert.
901002	Endorfer J. L.	Holzgegenstände werden erhitzt, dann in eine Wasserglaslösung eingebracht und schließlich getrocknet.
Amer P. Nr. 1001507	Lamp, J. M	Gemisch von Kreideleim, Kalksulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat, Eisensulfat und Wasser = Holzkonservierungsflüssigkeit.
1007977	Kaumann K	Behandeln des Holzes mit Ammoniumsulfid und dann mit Schwefelsäure, worauf man bei hoher Temperatur trocknet.
Inactive Patente		
1016082	Watson W. J	Behandlung des Holzes mit einem mit der im Holz befindlichen Beize ein Azetat bildenden Eisensalz (Eisenkalkhandl).
1010024 franz. P. Nr 376202	Marmolushe E	Das zu konservierende Holz wird erst mit Zinkoxyd und Aluminiumsulfat bei 60° C. imprägniert und dann auf 70° erhitzt.
1020004	Curtis, Ch. H	Mit Calor behandelte Lösung aus einer Alkalikarbonat Silikat-Sulfatmischung wiederholt auf das Holz einwirken lassen.
1026028	Hingworth, J. W	Holz wird bei gewöhnlicher Temperatur gewässert, getrocknet, in Bretter geschnitten, in geeignetes Kalkwasser eingebracht und dann mit trockenem Kalk überzogen.
Inactive Patente		
319004	Plumsuhe M	Behandlung des Holzes mit einem löslichen Kupfersalz.
335427	Warren J	Gemisch von Wasserglaslösung und Ammoniumsulfat zum Feuersichermachen des Holzes verwendet.
312521	Bolnet, A.	Behandeln d. Holzes mit Aluminiumsulfat.
312000	Salomon	Erhitzen des Holzes in einem mit Kieselsäure und Wasser absorbierenden Substanzen.
362736	Tau Pre-Resisting Corporation Ltd.	Lösung von Ammoniumphosphat und Borsäure = feuersichermachendes Mittel
355492	A.-G. Chemische Holzbearbeitung A. M. Lordes	Holz wird mit geschmolzenem Schwefel zusammengebracht.
364096	Herra, E.	Behandlung des Holzes mit einer Alkali- bezw. Erdalkalilösung.
424692 und Zusatz Nr 14294	Sutter O. und P	Dem Holz wird Arsenid einverleibt und es Kupfersulfat, Ammoniumsulfat und Antimontrioxyd
434048	Bussmann, P. und G.	Das Holz wird erst mit Kupfersulfatlösung und dann mit Kalkwasser behandelt.
468569	Lindemann, H.	Man treibt die Luft aus dem Holz aus und imprägniert es dann mit einer Alkali- oder Erdalkalisulfidlösung

(Fortsetzung folgt.)

Beiträge zur Kenntnis der Nitroseiden.

(Schwefelsäurehaltige Nitroseiden.)

Von Dr. Hermann Stadlinger in Chemnitz. (Schluß.)

(Mitteilung a. d. textilchemischen Abteilung d. öffentl. chemischen Laboratoriums Dr. Huggenberg und Dr. Stadlinger.)

Um zu zeigen, wie weit oft die Fabrikate von und derselben Kunstseidenfabrik in ihren chemisch physikalischen Eigenschaften variieren, gebe ich nachstehend die Resultate der ausführlichen Untersuchung[1]) von 7 Nitroseiden wieder.

Die Versuchsbedingungen waren die schon oben angeführten:

1. Prüfung der Seide im gegebenen Zustande,
2. Prüfung der Seide nach ½stündiger Erhitzung auf 120°,
3. Prüfung der Seide nach 1stündiger Erhitzung auf 135°.

Bei jeder Versuchsreihe wurde:

a) Festigkeit,

b) Azidität des heißbereiteten wässrigen Auszuges (ausgedrückt durch den Normalalkaliverbrauch für 100 g Seide),

c) Verhalten des wässrigen Auszuges zu Chlorbarium (mit ev. gewichtsanalytischer Bestimmung des ausgefällten $BaSO_4$),

d) Verhalten des salzsauren Auszuges der mit heißem Wasser ausgekochten Seide zu Chlorbarium (Gesamt-SO_3 Bestg.)

festgestellt.

Wie die Tabelle erweist, schwanken die gefundenen Werte innerhalb weiter Grenzen. Bei Versuchsreihe I sind durchweg sehr niedrige Aziditätszahlen zu beobachten. Der Gehalt an wasserlöslicher Schwefelsäure ist minimal. Beträchtlich dagegen erscheinen die Werte der gebundenen wasserunlöslichen Schwefelsäure, denn sie schwanken von 0,831—1,096% SO_3. Wie die Resul-

[1]) Herr stud. chem. Rudolf Kuntze aus Hildesheim hat mich bei diesen Untersuchungen in dankenswerter Weise unterstützt. D. V.

Digitized by Google

Tabelle B

Verhalten von 7 inhen Nitroseiden der gleichen Fabrik bei verschiedenen Temperaturen

Bezeichnung der Seide	A	B	C	D	E	F	G
Versuchsreihe I (Seide im gegebenen Zustande)							
a) Festigkeit	116	122	116	103	144	138	126
b) Wässriger Auszug							
Acidität in ccm Normalalkali 100 g Seide	0,3 ccm	0,3 ccm	0,3 ccm	0,0 ccm	0,4 ccm	0,0 ccm	0,0 ccm
umgerechnet auf freie Schwefelsäure SO_3	0,012 %	0,012 %	0,012 %	0,010 %	0,010 %	0,016 %	0,020 %
Fällung mit Chlorbarium	minimal	wie A	wie A	wie A	wie A	wie A	wie A
c) Reinheiter Auszug							
Gebundene Schwefelsäure SO_3 (gewichtsanalytisch)	0,948 %	1,027 %	1,096 %	0,831 %	1,053 %	0,937 %	1,085 %
Versuchsreihe II (Halbstündige Erhitzung auf 120°)							
a) Festigkeit	nicht bestimmt	131	139	140	146	146	134
somit Zuwachs		4 %	11 %	4 %	1 %	6 %	6 %
b) Wässriger Auszug							
Acidität (siehe unter I)	„	0,3 ccm	0,3 ccm	0,3 ccm	0,2 ccm	0,3 ccm	0,4 ccm
umgerechnet auf freie Schwefelsäure SO_3	„	0,012 %	0,012 %	0,012 %	0,012 %	0,012 %	0,020 %
Fällung mit Chlorbarium	„	minimal	wie B	wie B	wie B	wie B	wie B
Versuchsreihe III (1stündige Erhitzung auf 135°)							
a) Festigkeit	morsch 100 %	morsch 100 %	morsch 100 %	morsch 100 %	morsch 100 %	morsch 100 %	morsch 100 %
somit Verlust							
b) Wässriger Auszug							
Acidität (siehe unter I)	2,4 ccm	7,0 ccm	12,0 ccm	9,0 ccm	1,7 ccm	2,1 ccm	27,0 ccm
umgerechnet auf freie Schwefelsäure SO_3	0,166 %	0,3 %	0,48 %	0,36 %	0,068 %	0,084 %	1,112 %
Durch Chlorbarium fällbare Schwefelsäure SO_3	0,363 %	0,678 %	1,038 %	0,803 %	0,200 %	0,333 %	1,216 %
somit sind von der Gesamtschwefelsäure (Serie I) durch das Erhitzen auf 135° wasserlöslich und fällbar geworden	ca. 38 %	ca. 66 %	ca. 95 %	ca. 100 %	ca. 24 %	ca. 85 %	ca. 100 %
Verhältnis d. a. d. Acidität berechneten SO_3 zu d. mit $BaCl_2$ fällbaren SO_3	1 : 3,4	1 : 2,3	1 : 2,2	1 : 2,3	1 : 2,6	1 : 3,0	1 : 1,1

tate von Versuchsserie III erkennen lassen, handelt es sich hierbei zum grossen Teil um Schwefelsäure-Zellulosester.

Die in Versuchsreihe II niedergelegten Resultate können, abgesehen vom Gesamtschwefelsäuregehalt, der natürlich unverändert hoch bleibt, als günstig bezeichnet werden. Vor allem ist zu beachten, daß die Aziditätswerte bei 120° keine Erhöhung erfahren haben. Auch der Gehalt an wasserlöslicher Schwefelsäure — ausgedrückt durch das Verhalten zu $BaCl_2$ — dürfte konstant niedrig geblieben sein. Bemerkenswert ist der Festigkeitszuwachs (1—11 %).

Ich würde solche Seiden im gegebenen Zustand ohne weiteres als „karbonisierecht" für das Luftspritzen-Trockenbelichtungsverfahren bezeichnen.

Ein ganz anderes Bild gewähren die in Versuchsreihe III niedergelegten Resultate. Die einstündige Erhitzung auf 135° hatte die verschiedenartigsten Veränderungen hervorgerufen. Alle Seiden waren völlig morsch geworden. Probe A erhielt hierbei gelbliche, Probe B und C gelbbraune, Probe D hellbraune, Probe E und F leicht gelbliche bis gelbe Färbung, während Probe G fast bierbraunschwarz gefärbt wurde. Die Aziditätswerte schwanken zwischen 1,7—27,8 ccm Normalalkali verbrauch. Es ergeben sich hieraus Umrechnungswerte auf freie Schwefelsäure SO_3 von 0,068—1,112 %. Solche beträchtliche Mengen an freier Mineralsäure müssen unter allen Umständen zu Zerstörung der Kunstseide führen, denn die wohl weniger empfindliche Baumwolle wird bereits bei Imprägnierung mit etwa 0,03 % SO_3 völlig morsch (Rietenpolt). Diese freiwerdende Schwefelsäure kann nur von einer Spaltung der in kleineren oder größeren Mengen vorhandenen Schwefelsäureester herrühren. Im übrigen ist in allen 7 Kunstseiden über den erwähnten Betrag an freier Schwefelsäure hinaus im wässrigen Auszuge der erhitzten Nitroseiden ein beträchtliches Plus an wasserlöslicher gebundener Schwefelsäure nachweisbar, wie die in Versuchsreihe III angegebenen Verhältniszahlen dartun. In welcher Bindungsform diese Schwefelsäure vorliegt, möchte ich vorerst nicht entscheiden. Von Interesse ist weiterhin der Umstand, daß vom Gesamtbetrag an Schwefelsäure (Serie I) in den einzelnen Seiden ganz verschiedenartige Prozentsätze an titrierbarer Schwefelsäure nach dem Erhitzen auf 135° abgespalten worden sind, denn im niedrigsten Falle wurden 24 %, im höchsten Falle 100 % an titrierbarer Schwefelsäure entbunden.

Die Notwendigkeit, den Gehalt der rohen Nitroseiden an abspaltbarer Schwefelsäure analytisch zu überwachen, bevor die Ware ihren Weg in die Oeffentlichkeit nimmt, dürfte somit außer Zweifel stehen!

II. Gebleichte Nitroseiden

Ich habe im ersten Teile meiner Arbeit eingehend dargelegt, welche Schwierigkeiten unsere Nitroseiden in Bezug auf Gehalt an Schwefelsäureresten unterworfen sind. Daß dieser Umstand nicht nur allein theoretisch, sondern auch bedeutsamer praktischer Interesse beansprucht, beweisen die in jüngster Zeit vielfach beobachteten morschen Bleichseiden.

Es handelte sich hier durchweg um Ware von kalkigem, stellenweise glasigem Aussehen und mürben[1] Eigenschaften, so daß eine weitere Verwendung in der Textilindustrie ausgeschlossen war. Der wässrige Auszug hielt große Mengen von freier Schwefelsäure

[1] Bei einer der drei Seiden war nur noch die Festigkeit 30 zu finden.

Digitized by Google

erkennen, wie ich weiter unten zahlenmäßig begründen werde. Chlorjon war nur in minimalen Spuren[3]) nachweisbar; ein Zeichen, daß Reste der Abäuerungsbäder fehlten.

In nähern nun nur begutachteten Fällen war Nitroseide mit Wissen des Kunstseiden-Spinners oder Händlers vom Bleicher zwecks Erzielung einer schönen Weiß gebleicht worden. Die Textilindustrie bedarf solcher Kunstseiden, die ein bläulichen oder graun Töne die ungebleichten Nitroseiden für manche Verwendungszwecke störend wirken.

Das Bleichverfahren weicht von dem in den Kunstseidenbetrieben üblichen insofern ab, als bei letzteren die Chlorkalkbleiche nur selten noch zur Anwendung gelangt, während man bei dem Bleichgutem unserm großen Textilbetriebe noch häufig benutzt wird.

Die Nachteile eines unsachgemäßen Chlorkalkbleichens sind bekannt. Das Fachmann weiß, daß falsches Chlorbehandeln zur Oxyzellulosebildung führen kann. Aber diese Momente scheiden bei den seinen, kalkigen Bleichseiden, die ich hier beschreiben, aus, denn nicht die Mangel der Festigkeit allein, sondern gleichzeitig das Reichtum an freier Schwefelsäure hatte die Besonderheiten der Seide hervorgerufen. Im übrigen handelte es sich derzeitig um Bleicher, die sich Jahren nach dem gleichen Verfahren gearbeitet hatten. Wäre letzteres im Prinzip verfehlt gewesen, so würden die Beanstandungen weit früher erfolgt sein.

Das Bleichverfahren beruht mit unwesentlichen Abweichungen im allgemeinen in folgenden Arbeitsgängen:

etwa 1/2 bis 1stündige Behandlung in mäßig verdünnter Chlorkalklösung,
reichliche Spülung,
Absäuern mit etwa 0,05—0,5%iger dünner Salzsäure,
reichliche Spülung,
Trocknen.

Manche Bleichen behandeln die Seide vor dem Trocknen noch in sehr verdünnten wässrigen Lösungen von Textilölen (z. B. Türkischrotöl, Brillantöl usw.), welches Verfahren nur gutzuheißen werden kann.

Nach Lage der Verhältnisse konnte somit die eigentlichen Ursachen der Schäden nicht im angewendeten Bleichverfahren liegen, denn sofort tauchte die Frage auf: Wie kommt die freie Schwefelsäure auf die Kunstseide, wenn nachweislich gut ausgewaschen und nur Abkochen nur sehr verdünnte Salzsäuren verwendet worden war? Daß ich in letzterer Hinsicht genaue Nachforschungen angestellt hatte, ist wohl selbstverständlich. Ich untersuchte auch nicht, die verwendeten Rohmaterialien, insbesondere die reine Salzsäure auf den Grad der technischen Verunreinigung mit Schwefelsäure zu prüfen.

Die Quelle der Übel mußte demnach in der Natur der vergebleichten Kunstseide zu suchen sein.

Wie in den meisten Schadenfällen so lagen auch hier authentische Restproben der roten Seiden nicht mehr zur Untersuchung vor. Es blieb daher nur die indirekte Beweisführung übrig. Nach dieser mußte Verunreinigungen der Seide mit Zellulosesschwefelsäureestern als die Grundursache der Materialschäden angesprochen werden.

Die nachstehend beschriebenen Seiden waren von drei verschiedenen Bleichern gebleicht. Ueber die Herkunft der verwendeten Nitroseiden habe ich nur in einem Falle Näheres erfahren; bei den zwei anderen Fällen unterließ ich absichtlich dahingehende Nachforschungen.

[3]) Jedes Kaliekatisierwasser ergibt positiven Reaktion auf Chlorjonen.

Die Resultate der chemischen Prüfung waren:

Tabelle C. Schadhafte Bleichseiden.

Bezeichnung	„B"	„A"	„C"
I. Prüfung direkt.			
1. Festigkeit	morsch	morsch	ca. 56
2. Wässriger Auszug			
Acidität in ccm Normallauge entsprechend	10,2 ccm	11,0 ccm	11,0 ccm
Freie Schwefelsäure SO_3	0,448%	0,440%	0,448%
Mit Chlorbarium fällbare wässrige Halbester Schwefelsäure SO_3 (frei und gebunden) somit	1,103 „	0,503 „	0,946 „
geb. wasserlösliche Schwefelsäure SO_3	0,437 „	0,063 „	0,506 „
3. Salzsaurer Auszug der mit heißem Wasser extrahierten Seide			
wasserunlöslich gebundener Schwefelsäure SO_3 somit	0,334 „	1,537 „	0,080 „
4. Gesamtschwefelsäure SO_3 (freie und gebundene wasserlösliche und unlösliche)	1,443 „	2,140 „ [4])	1,026 „
II. Prüfung nach 1stündigem Erhitzen auf 135°.			
Festigkeit	morsch	morsch	Prüfungen wurden nicht ausgeführt.
Acidität des wässrigen Auszuges in ccm Normallauge	61,8 ccm [2])	56,0 ccm [3])	
Mit Chlorbarium fällbare wässrige Halbester Schwefelsäure SO_3	nicht bestimmt	1,570% [4])	

Diese Aufstellung gibt interessante Einblicke über die Art der Verunreinigung mit Schwefelsäure.

Auffällig ist zunächst der hohe Reichtum an titrierbarer freier Schwefelsäure. Er schwankt von 0,440 bis 0,448% SO_3. Solche Verunreinigungen müssen das Gefüge der Kunstseidenfaser unter allen Umständen zerstören und zu blindem Wurm führen[4]). Wir bei den angebleichten Nitroseiden zeigt sich nach hier durchweg ein Plus an wasserlöslicher gebundener Schwefelsäure über den Wert an titrierbarer freier Schwefelsäure hinaus. Wasserunlösliche organisch gebundene Schwefelsäure ist namentlich bei Probe „A" in ungewöhnlich hoher Menge zugegen. Der Bringt an Gesamtschwefelsäure hat bei dieser Seide den Wert 2,14% erreicht, somit den doppelten Höhe wie bei Probe „C". Erhitzung auf 135° bewirkte beträchtlichen Anstieg der Acidität des Wasserauszuges (Proben „B" und „A"). Beim Herausnehmen der erhitzten Proben aus dem verschlossenen Gefäße machte sich starker Geruch nach nitrosen Gasen bemerkbar. Offenbar bewirkte die freiwerdende Schwefelsäure gleichzeitig Abspaltung von Stickstoffsauerstoffverbindungen. Diese mögen zum Teil zur Erhöhung der Azidität beigetragen haben, denn rechnet man die Azidätszahl 56,0 der erhitzten Probe „A" auf freie Schwefelsäure SO_3 um, so ergeben sich 2,24% SO_3, während gewichtsanalytisch im Wasserlöslichen nur 1,57% SO_3 festzustellen waren.

Nach diesen Ergebnissen kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die drei Seiden stark mit Zellulosesschwefelsäureestern und deren Zersetzungsprodukten verunreinigt sind. Der Grad der fortgeschrittenen Zersetzung ist bei diesen Seiden sehr verschieden. So enthält Seide „C" nur mehr wenig Ester, dagegen verhältnismäßig sehr viel freie und gebundene (lösliche) Schwefelsäure, während umgekehrt Probe „A" noch ungewöhnlich viel Ester aufweist. Das Muster „B" zeigt viel freie Schwefelsäure und Schwefelsäurezellulosesester.

[1]) Nach direkt im alkalischen Verschäumungsverfahren 2,03% Gesamtschwefelsäure.
[2]) Seide direkt erhitzt.
[3]) Seide nach vorherigem Auslaugen mit Wasser erhitzt.
[4]) In einem Falle war die blinde Seide nach Auslaugung mit Wasser wieder glänzend geworden.

Digitized by Google

Nachdem einwandfrei festgestellt war, daß

1. Schwefelsäure nun Abätzung nicht verursacht und
2. gut ausgewaschen wurde (nach mehrmaliger Reaktion des wässerigen Spülauszuges mit Silbernitrat)

müsse die Ursache der Schäden auf die Qualität der Kunstseide, d. h. ihren übermäßigen Gehalt an Zellulosesschwefelsäureestern, zurückgeführt werden.

Ich habe die mir Unbefangenen daß die Schäden nicht zustande gekommen wären, wenn dem Bleicher nun unterzogen eine estreiten Kunstseide vorgelegen hätte. Zellulosesschwefelsäureester und zweifellos echt lebende Verbindungen. Tritt ihre Spaltung noch während der Bleichen ein, so ist dies der günstigste Fall. Der Bleicher hat es indessen nicht in der Hand, diesen Zerfall des Estermolekülen zu bewirken. So kann es vorkommen, daß die gebrühte, gut gespülte und getrocknete Seide tadellos und neutral die Bleiche verläßt und doch den Keim der späteren Zerstörung mitsich bringt. Es bedarf nur des Eintrittes der Autokatalyse und die verhängende Zersetzung nimmt ihren Anfang. Schwefelsäure wird frei, die Seide beginnt brüchig, blind und mürbe zu werden. Nur so läßt sich eine Auflage von 0,44 bis 0,648 % freier Schwefelsäure auf einer Kunstseide bei stattgehabter tadelloser Spülung erklären.

Solche Zahlen mögen dem Fernerstehenden vielleicht übertrieben sein und ihre Deutung begreiflich. Denn es ist mir bei Abschluß dieser Arbeit gelungen, eine solche Nitroseide zu finden, die einen Gehalt von 1,939% Gesamtschwefelsäure (SO_3) aufgewiesen hatte. Diese Seide zeigte im rohbleichen Zustande die verschwindend kleine Acidität entsprechend 0,2 ccm Normalauge nach Erhitzung auf 135° die Azidität von 52 ccm! Dabei war Farbenumschlag in Tiefschwarz eingetreten.

Ziehen wir den Schluß aus diesen Beobachtungen, so ergibt sich die Lehre, daß unsere Kunstseidefabriken entweder estertiene (etwa) Nitroseiden liefern oder höchstens durch verzählten müssen, daß ihre estertheiligen Produkte gebleicht werden. Es wäre beispielsweise wenn hier kein Ausgleich geschaffen werden könnte, denn der Bedarf an rohbleichen Bleichware ist fortgesetzt im Zunehmen begriffen.

* * *

Die Schwefelsäurefrage ist aber auch dort wichtig, wo es sich um Herstellung von Nitroseiden für Pulver und Sprengzwecke handelt. Möge es den vereinten Bemühungen von Wissenschaft und Praxis gelingen, die bestehenden Schwierigkeiten zu überwinden, um der Kunstseide immer größere Verwendungsgebiete zu erschließen!

Maschinen zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen.

Von Ingenieur P. Rettmann in Berlin-Friedenau.

Die Gewinnung des Kautschuks aus dem Milchsaft (vgl. Kunststoffe, Jhrg. 1911, S. 109 usw.) setzt die Möglichkeit der Anzapfung der Pflanzen und das Vorhandensein verhältnismäßig erheblicher Saftmengen voraus. Diese Methode ist demgemäß nicht anwendbar, wenn es sich um dünne Pflanzenteile mehr holziger Natur handelt, denn das Anschneiden dieser Teile ergibt keinen nennenswerten Saftaufwand, wenn es überhaupt ausgeführt werden kann. Trotzdem enthalten derartige Pflanzenteile, z. B. Wurzeln, dünne Zweige, Rhizome, Rinden, Lianen usw. immerhin Kautschukmengen, welche bei dem Wert dieses Stoffes Beachtung verdienen. Die Versuche, diesen Kautschuk durch Extraktion zu gewinnen, haben, soweit bekannt, keinen Erfolg gehabt, sie mögen zum Teil schon deshalb gescheitert sein, daß die Anlagen dem Stoffe nur die in Betracht kommenden Pflanzen vorkommen, zu liegen haben, da der Transport der Rohmaterials zu Verarbeitungsstellen nicht bei nicht sehr erheblichen Entfernungen eine nutzbringende Fabrikation verhindert, enthält es doch vielfach noch nicht 2% Kautschuk. Anders ist dies bei der mechanischen Gewinnung des Kautschuks. Diese erfolgt mittels maschineller Einrichtungen, die ohne erhebliche Schwierigkeiten von Ort zu Ort transportiert werden können, so daß das Rohmaterial an der Gewinnungsstelle verarbeitet werden kann. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß zunächst die kautschukhaltigen Teile von den übrigen getrennt, sodann zerkleinert und zu Pulver zermahlen werden. Hierauf ballen sich die Kautschukteilchen zu kleinen Körpern zusammen, die von den Holzfasern durch Abschlagen, Schleudern, Schlemmen usw. abgetrennt werden können. Demnächst werden die Teile trocken oder unter Wasserzusatz verarbeitet. Das Zusammenballen wird vielfach durch direkte oder indirekte Erhitzung der Mischung unterstützt. Zum Trennen der kautschukhaltigen Teile von den übrigen benutzt die Société Générale de Pneumatiques d'Extraction de Caoutchouc (Franz. Pat. Nr. 345248) eine Schlagrad, das in einem Gehäuse umläuft und von den mittels Rifelwalzen angeführten Pflanzenteilen die äußeren Schichten losreißt. Diesen Rad arbeitet mit einem unter Endwirkung stehenden Körper zusammen, der mit Zähnen besetzt ist. Eine Vorrichtung welche dem gleichen Zweck dient, ist in Fig. 1 dargestellt (A. C. Dunmler und F. E. Pugnillion, Französ. Pat. Nr. 354584). Bei dieser ist besonders Wert auf leichte Transportierbarkeit gelegt worden. Das Gestell besteht demgemäß aus leichten Stahlrohren, wie sie an Fahrrädern benutzt werden. Die Walzen sind zwei rotierende kegelförmige Schneidwalzen 1, 2, zwischen denen die Pflanzenteile a hindurchgeführt werden. Die Walzen werden entweder mittels der Handkurbel 3 angetrieben oder besser durch Pedale 4 an Kurbeln 5 der Welle 6, auf welche ein auf dem Sattel 7 sitzender Fahrer tritt, u. stützt sich hierbei auf eine Querstange 8. Auf der Welle 9 der Walze 1 sitzt zwanglos ein Schwungrad 10.

Die so erhaltenen Pflanzenteile werden mittels Mahlvorrichtungen fein gemahlen und nach einem Vorschlag von W. V. Lewinnon (Brit. Pat. Nr. 21890 v. J. 1903)

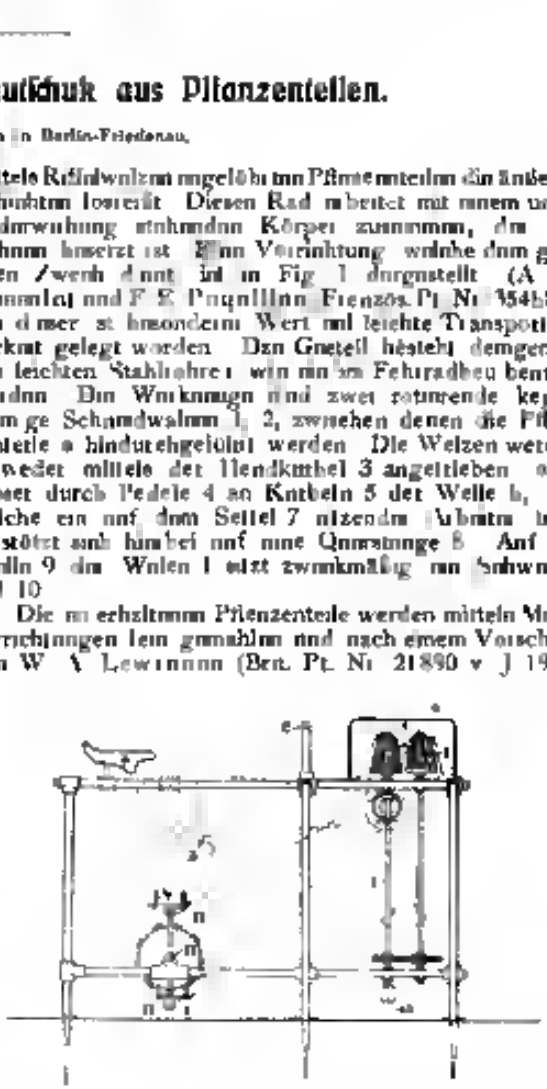


Fig. 1

Digitized by Google

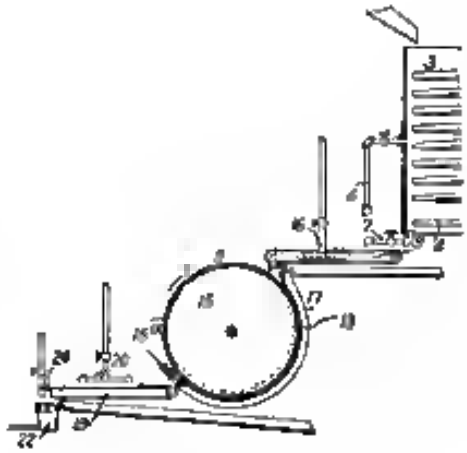


Fig. 2

In einem Kessel 3 (Fig. 2) nach Zuntz von 20 l Wasser auf 1 kg Mahlgut etwa eine halbe Stunde gekocht. Hierzu und Dampfmühlungen im Kessel 3 vorgesehen, während man Rohr 4 mündende Dampf den Kessel inhalt gut durchführt. Die Mischung wird nunmehr durch Rohr 6 und 7 auf ein endloses Filterband 9 gelassen, auf dem die festen Bestandteile zurückbleiben, während das Wasser abfließt. Dieses Tuch befördert die Pflanzenteile auf eine große Holztrommel 15, die in der Pfeifrichtung umläuft und mit einem rauhen Kautschukmantel 15a überzogen ist. Ein Riemen 16 aus Kautschuk oder anderem Kunstmaterial spannt die Trommel 15 auf einem Teil des Mantels und wird an beiden Seiten von den Führungen 17 begrenzt, welche an den Bodenflächen der Trommel angeordnet sind. Die Pflanzenteile werden zwischen Trommel 15 und Riemen 13 hindurchgezogen und hierbei derart gerieben, daß die durch das Kochen erweichten Kautschukteile sich zu wurmförmigen Gebilden zusammenballen, welche auf einem endlosen Drahtsieb 19 vom größten Teil der Holzfasern getrennt werden; hierzu dient eine Wasserbrause 20. Der durch einen Scheber 24 entfernte Kautschuk wird von den noch anhaftenden Faserresten durch ein Waschwalzwerk 22 befreit.

D. Levet und L. Gurgnet (Französ. Pt. 373649) bedienen sich zur Bearbeitung der Pflanzenteile eines Kollergangs, dessen Läufer auf einer seitlich von geeigneten Drehtischen abgeschlossenen Bahn umlaufen. Hinter den Läufern sind Wasserbrausen vorgesehen, welche die Läufer von anhaftenden Kautschukteilen, die unter ihrem Gewicht sich vereinigen, befreien. Das Material wird solange behandelt, bis sämtliche Holzfasern entfernt und nur der Kautschuk zurückgeblieben ist.

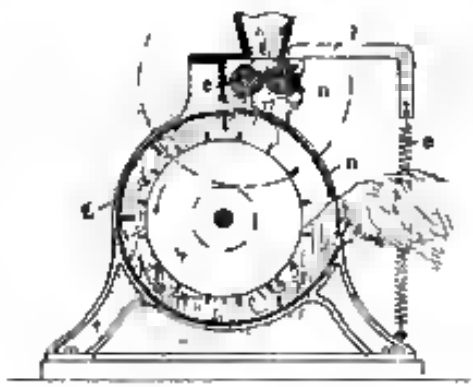


Fig. 3.

Eine Trennung ohne Anwendung von Wasser sucht G. A. Lalebvre durch die in Fig. 3 abgebildete Maschine (Französ. Pt. Nr. 355496) zu erhalten. Zwischen den seitlichen Mauerinnengestellen 1 ist im Gehäuse 2 aus Drahtgewebe angeordnet, in dem eine mit Zähnen 3 besetzte Trommel 4 mit großer Geschwindigkeit umläuft. Die Pflanzenteile werden mittels Walzen 5 und 6 zerkleinert und in das Gehäuse 2 befördert, von denen Walze 6 durch einen unter der Wirkung der Feder 8 stehenden Hebel 7 gegen Walze 5 gepreßt wird. Bei der Rotation der Trommel 4 sollen die Holzteilchen durch den Menschen des Gewebes 2 nach außen geschleudert werden, während der Kautschuk unter einem verschiebbaren Blech 9 aus der Maschine austritt. Schiebt man das Blech 9 soweit nach oben, daß an die Einfüllöffnung im Gehäuse 2 verschließt, dann können die Walzen 5 und 6 als Waschwalzen benutzt werden, die Trommel 4 wird hierbei natürlich stillgesetzt. Ebenfalls ohne Anwendung von Wasser arbeitet A. Villelbe de la Corte (Amerikan. Pt. 814675) mit der Maschine

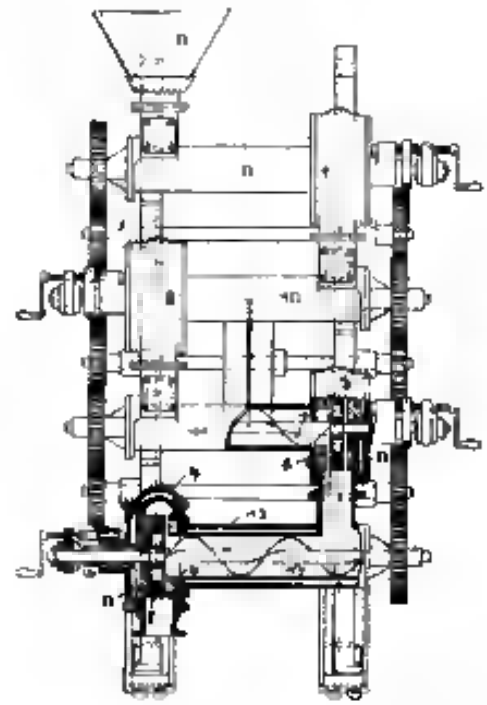


Fig. 4.

gemäß Fig. 4. Hier befinden sich in vier Gehäusen 1, 2, 3, 4 Scheibenmühlen, welche aus einem zwischen festen Schaufeln 5 und 6 umlaufenden Läufer 7 bestehen. Das Mahlgut gelangt durch Trichter 8 in den Zylinder 9, welcher eine Schnecke enthält, die das Gut zur Mühle im Gehäuse 1 fördert. An diese schließt sich ein Zylinder 10 mit Förderschnecken an, der am Gehäuse 2 endet, es folgt Zylinder 11 mit Schnecke 12 und Mühlengehäuse 3, Zylinder 13 mit Schnecke 14 und endlich die letzte Mühle 4. Die Arbeitsflächen der Mahlscheiben sind derart, daß das Gut in den aufeinander folgenden Mühlen stets feiner gemahlen wird. Während demgemäß die Holzteilchen als feines Pulver die Maschine verlassen, halten die Kautschukfasern zusammen und bilden größere Stücke, die leicht von dem Holzpulver getrennt werden können. Dies wird noch dadurch begünstigt, daß Zylinder 13 und Gehäuse 4 hohl ausgebildet sind und mit Dampf geheizt werden. Das Entfernen der letzten Holzreste vom Kautschuk erfolgt ebenfalls durch Waschen.

Digitized by Google

Die Société Nicolas & Cie (Französ. Pat. Nr. 387243) bedient sich bei der Naßbehandlung der Pflanzenteile einer Maschine, von der die Figur 5 einen Längsschnitt zeigt. Auf einer gemeinsamen Hohlwelle 1 sind drei Schnecken 2, 3, 4 drehbar befestigt, welche das in das Trichter 5 geworfene Material an dem offenen Ende 6 des Gehäuses 7 befördern. An dem jenigen Ende jeder Schnecke, nach welchem diese das Gut bewegt, ist im Gehäuse 7 je ein festes Mantelsatz 8 angebracht, der mit einem rotierenden Messer 9 zusammenarbeitet. Das durch die Maschine bewegte Material soll durch diese Mantel in kleine Teilchen zerschnitten und zermahlen werden. Aus den Oeffnungen 10 eines Rohres 11 fließt beständig Wasser in die Maschine und tritt am Boden des Gehäuses 7, der mit Löchern versehen ist, wieder aus. Hierbei soll es die Faserteilchen mit fortführen, während der oben schwimmende Kautschuk am Ende 6 des Gehäuses herausfällt. Zur Einstellung der Messersätze können diese und die Schnecken axial verschoben werden, indem das Lager 12 gedreht und dadurch die angeschraubte Gewindebüchse 13 verschoben wird. Die Maschine wird zweckmäßig in mehrere Teile zerlegt, die je eine Schnecke und einen Messersatz enthalten, damit der Transport der Maschine mittels Trägern in zerlegtem Zustande möglich ist. Eine besondere Ausführungsform der Maschine ist Gegenstand des französischen Zusatzpatentes 387243/9548. (Schluß folgt.)

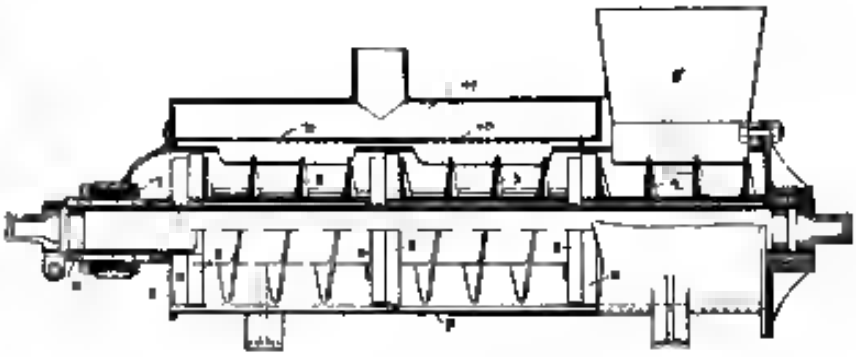


Fig. 5

Referate.

VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie zu Washington. (4. bis 13. September 1912.) Nachstehend geben wir Referate für unsere Leser besonders interessierender Vorträge.

E. B. Franklin: Die Chemie der Stärke.

Die interessantesten Fragen der Chemie der Stärke sind zurzeit die Synthese und die Molekularstruktur dieses Körpers. Die Bildung der Stärke in den Pflanzen führt nach den neuesten Forschungsergebnissen auf die Einwirkung des Lichtes auf Chlorophyll zurück zuführen zu sein. Zugunsten der Synthese aus Chlorophyll spricht der Umstand, daß die Stärke das einzige Kohlehydrat ist, das sich während der Wachstums der Pflanze bildet. Das späteren Auftreten von Monosen und Bisen dürfte darauf hin, daß diese sich aus der Stärke bildeten, wahrscheinlich durch Hydrolyse. Eine andere Theorie der Stärkebildung in den Pflanzen nimmt als Ursprung die Kohlehydrate oder Zuckerarten an. Nach dieser Ansicht schreitet die Bildung der Stärkemolekülen von einfacheren zu komplizierteren Zuckerarten fort und es entstehen dann durch Polymerisation oder Kondensation oder durch beide diese Vorgänge Stärke und Zellulose. Vom rein chemischen Standpunkt erscheint die Synthese plausibler, trotzdem sprechen die Untersuchungsergebnisse für die Chlorophyllthesorie. Ueber die Größe der Stärkemolekülen oder seine chemische Konstitution ist noch sehr wenig bekannt. Die der Stärke gewöhnlich zugeschriebene Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ steht nicht ganz fest, nicht weniger als 4 verschiedene Formeln sind aufgestellt worden, um diesen Bestand aber die oben gegebene die größte Wahrscheinlichkeit. Ueber die molekulare Konstitution der Stärke bestehen zwei Hauptansichten. Nach der ersten ist das Molekül als ein Ringgebilde anzusehen. Für diese Ansicht sprechen viele Versuche, besonders die Arbeiten von Gund und Haworth. Nach der zweiten oder Kondensationstheorie wird angenommen, daß sich das Stärkemolekül durch fortgesetzte Kondensation von Zuckerarten bildet, nach Art der Bildung von Rohr- und Milchzucker aus Formaldehyd und seinen Kondensationsprodukten, den Hexosen, wie dies Emil Fischer annimmt. Aus der Konstitution der Dextrose und ihrer Beziehung zu Maltose und Isomaltose sprechen viele Gründe für die Annahme, daß die Stärke aus Bimo- oder Disaccharidon oder aus beiden sich bildet. Zurzeit läßt sich aus den bisherigen Versuchen keine definitive Strukturformel für die Stärke aufstellen, wenn auch vieles für die Ringtheorie spricht.

Howard F. Weiß: Versuche zur Bestimmung des Handelswertes von Holzimprägnierungsmitteln.

Es wurden Versuche unternommen zur Bestimmung der Wirksamkeit der verschiedenen Holzimprägnierungsmittel, der Dauer der Wirkung nach der Injektion, der Einwirkung auf Brennbarkeit und Haltbarkeit der Hölzer, der Einwirkung auf Farbe und Metall. Hierbei führten die Untersuchungen zu folgenden Schlußfolgerungen. Die Tiefe, bis zu welcher Oele eindringen, hängt von der Viskosität derselben ab und zwar ist sie verkehrt proportional der Viskosität. Da nun letztere von der Temperatur stark beeinflußt wird und die Diffusion der Imprägnierungsmittel im Holz für die Behandlung von größter Bedeutung ist, so wird man die besten Resultate erzielen, wenn man Holz und Imprägnierungsmittel auf die entsprechenden Temperaturen erhitzt. Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Hölzer sollte dieser Vorgang nicht zu rasch durchgeführt werden. Mit wasserlöslichen Salzen sind die Verschlußmittelgelen nicht nötig. Bei Teerkreosot scheinen die beständigsten Anteile am wenigst giftigen zu sein. Man sucht daher jetzt in der Praxis die dünnflüssigen Bestandteile durch Beimischung der beständigeren Fraktionen im behandelten Holz zurückzuerhalten. Wenn die angegebenen Werte richtig sind, so wird in der Praxis das Holz mit 2½ mal so viel Zinkchlorid und 50mal so viel Teerkreosot behandelt, als nur Verhütung des Faulens nötig wäre. Es könnten ökonomischere Resultate erzielt werden, — besonders wenn das Verfahren von mechanischen Zerstörungen begleitet ist, wenn das Imprägnierungsmittel sorgfältiger im Holze verteilt wurde, zuerst die äußeren Fasern zu sättigen und zu versuchen, die flüchtigen Bestandteile durch Zusatz nichtflüchtiger Konsistenzen zurückzuerhalten. Im allgemeinen bestimmt der Flammpunkt des Oeles die Unentzündlichkeit der mit ihm behandelten Hölzer. Von größerer Bedeutung ist jedoch die Zeitdauer, die das behandelte Holz trocknete. Langes Trocknen setzt die Entzündungstemperatur stark herab. Holz, das mit wasserlöslichen Salzen behandelt wurde, deckt sich in der Regel weniger schwer verbrennen als unbehandeltes Holz. Nichtdestoweniger gar wurde das mit diesen Mitteln behandelte Holz langsam brennbar und auslöschbar.

Lothar E. Weber: Die Wirkung des Harzes und die Vulkanisation des Gummis.

Es ist aus den Praktikern schon lange erkannt, daß die im Rohkautschuk natürlich vorkommenden Harze beim Vulkanisationsprozeß eine sehr wichtige Rolle spielen. Dies ist besonders der Fall bei einigen minderwertigeren Kautschukarten, welche einen hohen Harzgehalt besitzen und nicht befriedigend vulkanisiert werden könnten. Man kann jedoch dies nicht glauben, daß die durch die Harze auf den Vulkanisationsprozeß ausgeübten verzögernden Wirkung zuschreiben. Es ist bekannt, daß die Harze selbst sich mit Schwefel verbinden können und daß sich die für die Vulkanisation des Gummis verfügbare Schwefelmenge verringern, aber es sei daran erinnert, daß diese minderwertigeren Kautschukarten (mit etwa 20% Harz) Harze enthalten, welche durch ihre Natur eine lösende Wirkung auf den Gummi ausüben, besonders bei den hohen Temperaturen der Vulkanisation. Wenn diese lösende Wirkung nicht bestünde, dann wäre es möglich, durch Zusatzen einer Schwefelmenge, welche größer ist als diejenige, die zur Absättigung der Harze notwendig ist, die Kautschukvulkanisation zu bewirken. In einigen Fällen ist es möglich, durch zweckmäßige Extraktion die Harze zu entfernen und so Gummi zu erhalten, der sich in befriedigender Weise vulkanisieren läßt. Es scheint, daß die zu erzielende Besserung des Gummis infolge der Harzentfernung nicht nur zurückzuführen ist auf die Ausschaltung der verzögernden Wirkung der Harze für die Vulkanisation, sondern auch die Ausschaltung ihres Lösungsvermögens für den Gummi. Bei minderwertigeren Gummisorten spielt das Lösungsvermögen dieser Harze eine viel geringere Rolle und die Vulkanisationsunregelmäßigkeiten infolge schwimmender Harzgebilden sind gewöhnlich auf die durch die

Digitized by Google

Harz beim Vulkanisationsvorgang ausgeübte chemische Reaktion rückführen und nicht auf ihre physikalische Wirkung als Lösungsmittel. Im allgemeinen kann man sagen, daß je geringer der Harzgehalt eines Hevekautschuks ist, desto besser seine physikalischen Eigenschaften sind und auch der Vulkanisation dient. Es ist mit zweifellos eine Beziehung zwischen der Harzmenge im Latex und der Fähigkeit, bei welchem Grade dieser Latex sich polymerisiert. Es erscheint wahrscheinlich, daß der Polymerisationsgrad des Rohkautschuks seine physikalischen Eigenschaften bestimmt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der hohe Harzgehalt eine Begleiterscheinung der Minderwertigkeit des Kautschuks, aber nicht die direkte Ursache dieser Minderwertigkeit ist, das heißt in anderen Worten, daß er Wirkung und nicht Ursache ist. Aber gleichgültig ob der hohe Harzgehalt die Ursache oder die Folge eines minderwertigen Kautschuks ist, es streben alle Kautschukerzeuger danach, Kautschuk mit dem möglichst niedrigsten Harzgehalt zu erhalten. Es scheint daher von Interesse, die Vulkanisierungseigenschaften eines derartigen Kautschuks zu bestimmen, in welchem der Harzgehalt entfernt wurde und dann die gleichen Kautschuke mit der gleichen Menge des Harzes und dann dies zu vergleichen mit dem normalen Gummi. Man könnte so zeigen, ob die Harze den Vulkanisationsgrad beeinflussen und ob eine gesteigerte Harzmenge nach der Vulkanisation die Eigenschaften des Gummis in ähnlicher Weise ändert. Es wurden zwei Versuche mit je 1 Pfund von Ceylon-Krepekautschuk durchgeführt, es wurde zerschnitten und im Laboratorium 24 Stunden lang mit Aceton extrahiert, nach dieser Zeit entfernte der extrahierte Kautschuk noch 0,4% Harz. Dieses Gummi wurde in einer luftdicht verschlossenen Flasche aufbewahrt, um jede Oxydation zu vermeiden. Dieser extrahierte Gummi konnte nur mit großer Schwierigkeit vulkanisiert werden, was zu der Annahme führt, daß der Gummi nach der Extraktion sehr hohe Empfindlichkeit besitzt. Die Harze in diesem Ceylon-Kautschuk besitzen einen sehr niedrigen Schmelzpunkt und beeinflussen so das Weichwerden des Gummis, selbst in einer Menge von nur 3,6%. Nach dem Zerkleinern wurde dieser Gummi in folgenden Mischungen verwendet: 60% Kautschuk, 5,2% Bleiglätte, 3,1% Schwefel und 40,7% Kreide. Dann wurde eine gleiche Mischung zusammengestellt, nur daß man das extrahierte Gummi verwendet, endlich eine dritte Mischung, bei welcher dem Gummi das wieder extrahierte Harz zugesetzt wurde. Man erhielt also die Mischungen, die bezüglich des Mineral- und Schwefelgehaltes gleich waren. Der einzige Unterschied bestand darin, daß die Verbindung A genau so gut wie dem Harz enthielt, die Mischung B die normale Menge und C die doppelte Menge Harz. Diese Mischungen wurden nun auf 0,05 Zoll ausgewalzt und dann in Streifen von 3 Zoll Länge geschnitten. Die Vulkanisation wurde in einem gewöhnlichen Laboratoriumsautoklaven durchgeführt, die Gummistreifen wurden in Wasser eingetaucht. Die Vulkanisationstemperaturen betrugen 120, 130 und 140° C, die Vulkanisationsdauer bei jeder Temperatur 10, 20, 25, 30 und 40 Minuten. Nach jeder Zeitperiode wurde der Autoklav geöffnet, ein Probestück entnommen und nach den Schlichten des Autoklaven die Erwärmung fortgesetzt. Gegen diesen Verfahren dürfte man zweifellos alle oder manche Einwände erheben. Ist es gewöhnlich nicht möglich ein festes Produkt zu erhalten, wenn die Vulkanisation in Wasser durchgeführt wird. Ferner ist es durchaus nicht wünschenswert, den Vulkanisationsvorgang zu unterbrechen, die erhaltenen Resultate aber nur zu Vergleichszwecken dienen, sollen so glaubt der Verfasser, daß die zwei erwähnten Nachteile nicht von großer Bedeutung sind. Die Festigkeit der Verbindung B und C nach verschiedener Vulkanisationsdauer bei den verschiedenen Temperaturen ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

	120° C		130° C		140° C	
	Mischung B	Mischung C	Mischung B	Mischung C	Mischung B	Mischung C
10 Min.	40 g	200 g	680 g	320 g	420 g	335 g
20 „	140 „	245 „	720 „	130 „	611 „	500 „
25 „	360 „	355 „	890 „	450 „	1[illegible] „	880 „
30 „	400 „	400 „	720 „	670 „	400 „	4[illegible] „
40 „	400 „	355 „	520 „	800 „	400 „	[illegible] „

Für die Mischung A konnte die Festigkeit nicht festgestellt werden, da sich die Mischung nicht vulkanisieren ließ. Trotz des 4% Bleiglätte und auch elastischen Erhitzen auf 140° war die Festigkeit geringer als 20 g. Vergleicht man nun die B und C erhaltenen Werte, so sieht man daß in beiden Fällen im großen und ganzen die Maximalfestigkeiten identisch sind, nur beim Erhitzen auf 120° zeigt B höhere Werte. Es zeigt sich ferner daß die Gegenwart einer erhöhten Harzmenge die Vulkanisation zu verzögern scheint. Die Temperatur von 140° ist augenscheinlich für die Vulkanisation der Mischung B zu hoch, da hier die größte Festigkeit nach der Erwärmung bei 130° zeigt. Die Mischung C zeigt gleiche Fälle die maximalste Festigkeit nach der Erwärmung auf 130° gibt aber nun auf bei 140° gute Resultate. Es wäre zwar verfehlt, aus den bei diesen drei Mischungen erhaltenen Resultaten Schlüsse auf die Wirkung der zugesetzten Harzmenge zu ziehen, es ist jedoch klar, daß die Harze bei der Vulkanisation eine Rolle spielen und zwar nicht nur als Katalysatoren wirken. Die Mischung mit dem extrahierten Kautschuk, welche nicht vulkanisiert werden konnte, enthielt noch 0,3% Harz, welche Menge mehr als ausreichend wäre um deutlich zu wirken. Man darf hieraus sagen, daß die ultimale beobachtete Minderwertigkeit eines Kautschuks, welcher mehr als normale Harzmenge enthält, nicht zurückzuführen ist auf eine von diesem Harz ausgeübte Wirkung, sondern auf die schlechteren physikalischen Eigenschaften des Kautschuks, welche die hohe Harzgehalt unter natürlichen Bedingungen begleitet. Der hohe Harzgehalt ist nicht Ursache der derartigen Eigenschaften, sie begleitet diese nur.

D. Stillik und J. Zikes: Analyse und Untersuchung von Kautschukstoffen.

Gummistoffe untersucht man gewöhnlich, um die zur Imprägnierung des Stoffes verwendete Masse der Zusammensetzung nach festzustellen, um zu ermitteln, ob ein Kautschuk oder Balata enthält, und um die Qualität und Quantität des Gummiüberzuges zu ermitteln. Es wird nun eine Methode angegeben, nach welcher man die Qualität von Gummistoffen bestimmen kann, die hauptsächlich von solchen, die in den Krankenhäusern und für Bekleidungszwecke verwendet werden. Es handelt sich hierbei um Analyse und mechanische Prüfung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe, zu ermitteln und zu indirekt und praktisch realisierbaren Werten, die gummierten Stoffe beurteilen zu können. Die Verfasser haben innerhalb 4 Jahren etwa 500 Proben verschiedener Qualität und von verschiedenen Fabriken untersucht und hierbei gefunden, daß man die gummierten Stoffe nach ihrer Qualität, Zusammensetzung und ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften in verschiedene Klassen einteilen kann.

Zur Untersuchung der Stoffe verfährt man wie folgt. Man zerschneidet den Stoff zunächst möglichst, ermittelt seine Widerstandsfähigkeit durch Kneten mit dem Nagel und Reiben zwischen den Händen. Nach dem Kneten betrachtet man die Brüche und ob der Gummiüberzug sich abgelöst hat oder ob Löcher gebildet haben. Dann nimmt man ein genügend großes Stückchen Stoff, legt darüber ein Stück, das man mit Wasser füllt und tut dann das gleiche mit dem zwischen den Händen gerieben Stoffstück. Hält dies zwei bis drei Tage stehen und vergleicht die Flüssigkeit. Ein guter Gummistoff soll vollständig undurchlässig sein. Dann unterwirft man ein Stückchen der Wirkung von 5% iger Essigsäure, ein anderes von 5% Ammoniak und vergleicht nach zwei Tagen, ob Änderungen eingetreten sind, auf diese Weise bestimmt man die Widerstandsfähigkeit des Stoffes gegen den Einfluß von Harn, Blut und Schmutz. Dann schneidet man ein Stoffstück von 1 Quadratdezimeter aus, bestimmt das Gewicht mit einer Tangentialwage und berechnet das Mehrgewicht. Dann bestimmt man die Dicke des Stoffes. Zweckmäßig bestimmt man dies an drei verschiedenen Stellen, da in der Regel die Dicke am Rand und in der Mitte verschieden ist und nimmt dann den Mittelwert.

Ein Stück Stoff schickt man drei Stunden lang am Rückflußkühler mit etwa 100 ccm Chloroform, spült den Stoff mit Chloroform ab und sodann mit reinem Alkohol, spannt den Stoff auf eine polierte Glasplatte und dreht die Rückseite mit einem Messer oder einem Spatel. Das Ablösen des auf Chloroform beruhenden Stoffes gestattet schon einen Schluß auf die Eigenschaften des Kautschuks, ob nicht, auf die Tiefe, in die er eingedrungen ist, auf die Art, in der sie haftet und auch hinsichtlich der Zusammensetzung. Bildet der Überzug eine kompakte feste Schicht, die sich leicht ablöst und ganz oder in großen Stücken erhält, so enthält sie mindestens 50% Kautschuk. Wenn wenig Kautschuk enthalten ist, der Stoff aber von der Masse gut durchdrungen ist, so dient er gute Dienste leisten und eine gute Wirkung darstellen. Die Zusammensetzung der Schicht wird, wie üblich bestimmt, nach der von Dr. C. O. Weber angegebenen Methode (The Chemistry of India Rubber Seite 234).

Man extrahiert die Gummischicht aus dem Stoff, indem man zuerst Äther anwendet, nachdem die Harze, die harzigen Öle, die Mineralöle, Wachse und Bituminöse Verbindungen entfernt werden. Sodann behandelt man mit alkoholischer Kalilauge, wodurch die verseifbaren Öle verseift werden und noch Fette neutralisiert wird. Der Rest ist dann Kautschuk, Mineralstoff, Farben usw., welche qualitativ und quantitativ in der Asche des Stoffes bestimmt werden können.

Gummierter Stoff wird nicht mehr oder weniger rasch aufgeblüht, je nachdem er der Einwirkung von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ausgesetzt wird. Hirschaldger Stoff bläht sich sowohl unter dem Einfluß von Schwefelkohlenstoff, je mehr Mineralstoffe im Gummistoff enthalten sind, oder je mehr Fettsäure vorhanden ist, desto langsamer und schwächer quillt der Stoff. Die Kautschukschicht ist auf beiden Seiten nicht gleich, sie ist auch verschieden zusammengesetzt, verhält sich verschieden und haftet auch nicht in gleicher Weise. Der von der Schicht befreite Stoff wird einen Augenblick mit Alkohol erwärmt und sodann mit Alkohol gemischt, indem dann man ihn mit Wasser und bestimmt das Gewicht. Zum Schluß prüft man den Stoff im Stoffprüfer Apparat, Zerreißfestigkeit und Elastizität. Bezüglich der Aschenmenge ist es klar, daß der Stoff umso besser ist, je geringer der Aschegehalt. Auch die Qualität und die Art der Aschebestandteile ist von Einfluß. Einige Stoffe, wie Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Kalziumkarbonat sind im gewissen Maße günstig. Im größten und ganzen sind Stoffe mit 40% Überzug noch gut, weil sie die Stoffe Fakta enthalten. Zum Schluß gibt der Verfasser die Analysenergebnisse und Resultate der physikalischen Untersuchung von Proben verschiedener Gattung an.

Google

F. Darz: Anwendung der Osmose für die Entharzung und Regeneration von Kautschuk.

Kautschuk ist eine abnormes unglücklichen Substanzen und hat als chemischen Behandlungsmethoden haben einen nützlichen Einfluß, das gilt besonders nun den Alkalien, die bei der Regeneration des Kautschuks verwendet werden. Es erscheint daher mir interessant, eine neue rein physikalische Vulkanisierungsmethode zu suchen und eine solche wurde in der Anwendung der Osmose gefunden. Die Untersuchungen sind in den Dunlop-Werken zu Paris zuerst im Laboratorium durchgeführt worden und dann mit Erfolg im Betrieb angewendet worden. Bekanntlich besitzt Kautschuk die Eigenschaft in Gegenwart einer großen Anzahl von Flüssigkeiten, speziell Kohlenwasserstoffen zu quellen, d. h. diese Flüssigkeiten zu lösen oder zu absorbieren und zum Teil bis sechs mal seines Volumens zu vermehren. Für die Affinität des Kautschuks zu dem von ihm gelösten Körper genügend groß oder tritt eine das zu erhaltene Gel, wenn Flüssigkeitsüberschuß oder erwärmt leicht, so zerfällt der Kautschuk in sehr kleine Körnchen, die sich im Lösungsmittel unter Umständen hält eine so dünne Lösung. Diese Eigenschaft der dolloidalen Körper, Flüssigkeiten zu absorbieren oder zu lösen, ist die Ursache der osmotischen Erscheinungen. Mit osmotischen Membranen bestehen aus dolloidalen Substanzen, wie Kupferferrocyanid, Gelatine, Kieselsäure, Kautschuk etc. Der Vortragende verweist auf die von Natur gegebene Erklärung der Osmose, welche man vergleicht mit der Filtrierung, die auftritt, wenn man durch ein stark angefeuchtetes Stück Ton einen einseitig geschlossenen Raum in zwei Teile teilt. In dem einen Teil befindet sich mit Luft gemischtes Ammoniak, im andern reine Luft. Die Löslichkeit des Ammoniaks im Wasser und die Luft vollständige Unlöslichkeit in Luft verleiht dem feuchten Stoff eine einer semipermeablen Wand vergleichbare Funktion und gestattet es, den gleichen Ammoniakdruck zu erreichen, über der Unterschied in Luftdruck, wie bei den Seiten der Membran dieses bestehen. Benutzt man der Mechanismus der Osmose unter diesem einfachen Gesichtspunkt, so kann es nicht verwundern, daß alle Körper sich diesem Bild einreihen lassen, wenn sie in der verwendeten Flüssigkeit löslich sind und gleichzeitig nicht löslich in der sie Membran durchsetzenden Substanz. Man könnte also auch mit einer mikroporösen Kautschukmembran ein osmotisches System herstellen und dieses verwenden um in Kohlenwasserstofflösung die schwefel- und die Harze die an Kautschuk bindet sind, von den übrigen nichtlöslichen Substanzen zu trennen. Auf der Anwendung dieser osmotischen Erscheinungen beruht das Verfahren. Verwendet man als Membran eine mit Schwefelsäure für saiken vierte Kautschukschicht, so kann man beobachten, daß eine Lösung von Schwefel in Benzol oder Xylol vollständig durch Osmose von Schwefel befreit werden kann, wenn man auf der andern Seite der Membran reinen Benzol oder reines Xylol bringt. Bringe in Benzol gelöste Harze ringsum in gleicher Weise. Man kann feststellen, daß Kautschuk permeabel ist für Körper die gelöst sind in einem Lösungsmittel, welches den Kautschuk zum Quellen bringt. Andererseits weiß man daß, wenn man eine dolloidale Lösung zu dieseren versucht, die suspendierten Teilchen, welche nicht durch das Filter gehen können, diese verschlämmen und die Filtration fast vollständig aufhebt. Das ist die kolloidalen Substanz verschlämmen, also bildet eine osmotische Membran, die mit Erfolg zur Trennung gewisser mit der dolloidalen Substanz gelöster Körper verwendet werden kann. Nimmt man ein poröses Gefäß, und füllt dieses eine Lösung von Acetylcellulose in Tetrachloräthan und hat nur außerhalb des Gefäßes reinen Tetrachloräthan, so bemerkt man nichts. Legt man aber zur Lösung einen Körper hinzu, der sowohl in Acetylcellulose löslich ist als auch diese zu lösen vermag, wie z. B. Dimethylanthan, so sieht man, daß der letztgenannte Körper durch das poröse Gefäß hindurchgeht, dringt man in ein poröses Gefäß eine Osmotische Lösung von Kautschuk, welches Schwefel und Harze enthält und taucht dieses Gefäß in reines Benzol, so gehen Schwefel und Harze durch das poröse Gefäß und werden auf diese Weise vom Kautschuk getrennt. Die verwendete poröse Substanz muß jedoch ein genügend kleines Korn besitzen um die Micellen zurückzuhalten. Diese Eigenschaft erfüllen alle gewöhnlichen Porzellan und Fid Irrpiper, gutes Eisen usw. Unter den neuzeitlichen porösen Substanzen wird diejenige die dicht und weicht am porösesten ist, da sie den raschesten Ausgleich gestattet. Es handelt sich in unserem Fall nicht um eine Filtration und es genügt daher, wenn ein osmotischer Druck besteht, ohne Niveaudifferenzen. An Hand einer Abbildung wird nun die verwendete Apparatur besprochen, die dazum einfach die vollständige Entharzung natürlicher Gummiarten gestattet. Die Geschwindigkeit ist natürlich proportional der Dicke und Größe der porösen Membran und wird umso größer sein, je größer die Oberfläche derselben und geringer ihre Dicke ist. Ein anderer wichtiger Faktor ist die Viskosität der neuen Lösungsmittels und der dolloidalen Lösung. Man kann durch Osmose gewisse natürliche Kautschukarten von Harz befreien und auf diese Weise die Anwendung von Aceton und Alkohol vermeiden, die für die Industrie sehr kostspielig ist. Bisher hat man in der Praxis die Harze mit Aceton oder Alkohol extrahiert, dieses Verfahren ist mühsamer und den außerdem den Nachteil, daß man die Lösungsmittel in der Hitze verwenden muß. Die Ausgleichung der Lösungen mit Aceton oder Alkohol geht zwar schnell vor sich, aber wegen der geringen Löslichkeit der Harze in Alkohol oder Aceton muß man große Mengen der Lösungsmittel verwenden. Diese Nachteile werden bei dem osmotischen Verfahren vermieden. Die interessanteste Anwendung der Osmose ist die zur Behandlung von vulkanisierten Kautschuk und seiner Regeneration. Vulkanisierter Kautschuk enthält immer einen Überschuß an freiem Schwefel. Dieser freie Schwefel ist notwendig, um das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten und es erfordert, daß durch Aufbrechen einem Teil dieses Schwefels in der Kälte sich das System im instabilen Gleichgewicht befinden wird; bringt man die Probe wieder auf Vulkanisationstemperatur so muß wieder ein Teil des Polysulfidschwefels dissoziieren. Es ist dies auch durch das Experiment bestätigt. Eine Probe enthält den vulkanisierten Kautschuk 11,04%: Gesamtschwefel und 8,04% freien Schwefel. Die Schwefelbestimmung wurde ein Barnuss Int durchgeführt. 0,9455 g Kautschuk wurde mit Aceton durch vier Stunden extrahiert, der gesamte freie Schwefel wurde entfernt. Der verbleibende Kautschuk wurde acht Stunden lang im Rohr auf 140° erhitzt, um Oxydation zu vermeiden in einer Kohlensäureatmosphäre hierauf wird wieder durch Aceton Schwefel entzogen (0,001 g), der Rückstand wieder acht Stunden lang im Rohr erhitzt und so fort. Wenn das Gleichgewicht der Reaktion aufgehoben durch den osmotischen Druck der Schwefels bewirkt wird, muß man eine stärkere Dissoziation erhalten, wenn man den vulkanisierten Kautschuk in der Hitze mit den Lösungsmitteln behandelt. Das Experiment bestätigte diese Schlußfolgerung. Durch der Lösung des vulkanisierten Kautschuks in der Hitze wird der Polysulfidschwefel zum Teil zerstört bis zu einem durch der osmotischen Druck des Schwefels bestimmten Grenzwert. Durch Verminderung des osmotischen Druckes kann man die Entwicklung der Gummi beschleunigen. Die Ausführung jeder Erniedrigung des Schwefeldruckes in der Lösung dann man leicht durch Osmose bewirkt werden. Die hierzu verwendete Apparatur wird an Hand einer Abbildung beschrieben. Man kann auf diese Weise den Schwefel aus dem Gummi entfernen.

J. G. Fatz: Die Beziehung zwischen der Harzmenge und der Viskosität der Gummilösungen.

Bei der Herstellung von Kautschukdüsenlösungen von Castilloa und der Vortragende, daß das Viskositätsgrad der Lösung uns ausführend über die in den verschiedenen Proben enthaltene Harzmenge orientiert. Niedrige Viskosität deutete in dem Sinne auf einen hohen Harzgehalt, dies wurde durch die mechanische Art pro stets bestätigt. Diese Beziehung zwischen Viskosität der Lösung und Harzgehalt kann auf folgende Weise erklärt werden: 1. Die Harze verringern die Viskosität des Gummis, 2. die Gummiarten selbst zeigen eine geringere Viskosität wenn die Kautschuk viel Harzgehalt enthält. Um genauere Angaben über die Beziehung zwischen Viskosität und Harzgehalt zu erhalten, untersuchte der Vortragende 13 Proben von Castilloa-Kautschuk. Die Harzmenge wurde bestimmt durch ununterbrochene Extraktion mit Aceton im Soxhlet-Apparat. Die Viskosität des Kautschuks wurde in Lösungen verschiedenen Konzentrationen, 0,25, 0,5 und 1%, bestimmt mit dem Ostwaldschen Viskometer. Als Vergleich diente die Ausflußgeschwindigkeit des Lösungsmittels, nämlich Benzol. Die Messungen wurden bei 20° C. ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Probe Nr.	Harz %	Relative Viskosität der Lösungen		
		0,25%	0,50%	1%
1	[illegible]	2,4	3,1	11,8
2	13,4	2,4	5,0	17,8
3	33,3	2,6	6,3	20,8
4	[illegible]	2,0	4,0	9,3
5	26,1	3,4	6,7	33,0
6	34,7	2,4	4,1	12,5
7	24,7	3,0	7,0	30,3
8	13,7	3,1	7,0	30,6
9	13,4	3,5	9,0	36,4
10	12,4	3,1	7,8	31,8
11	21,4	3,4	8,7	35,9
12	31,0	3,5	7,6	30,6
13	10,4	3,5	8,3	36,5

Aus dieser Zahlen ist ersichtlich, daß ein hoher Harzgehalt in der Regel eine niedrige Viskosität der Lösung zur Folge hat. Die Viskosität hängt jedoch nicht nur von der Harzmenge ab, wie aus den Zahlen der Proben 6 und 7 ersichtlich ist, welche bei gleichen Harzgehalt große Unterschiede in der Viskosität zeigen. Dies wird bestätigt durch die Tatsache, daß in einigen Fällen eine Kautschuklösung mit höheren Harzgehalt auch eine merklich höhere Viskosität zeigt, vergleiche Proben Nummer 3 und 4, sowie 5 und 10. Um experimentell die Wirkung der Harze zu zeigen, wurden Proben Nr. 1 und 11 11 Stunden mit Aceton extrahiert. Nach der Extraktion wurde die von Harz befreite Kautschuk gelöst und die Viskosität in Bilcher Weise ermittelt. Bei der Extraktion des Kautschuks spielen zwei Faktoren mit, welche die Viskosität der Lösungen beeinflussen können, nämlich die Harzbeseitigung und der Einfluß der Erhitzung des Kautschuks mit heißem Aceton. Um mit einer vergleichbare Werte zu erhalten, wurde ein Teil des Kautschuks in ein Gummirohrchen gedreht, welches verzogelt wurde. Diese Röhren mit ihrem Inhalt wurden in den Extraktionsapparat gebracht, und diese Weise war die Röhre 11 Stunden lang den Temperatur des Acetons ausgesetzt, ohne daß der Aceton mit dem Kautschuk in Berührung

kommen könnte. Nach 10stündigem Erhitzen wurde die Viskosität bestimmt. Die erhaltenen Werte sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Probe Nr	Harz %	Relative Viskosität der Lösungen		
		0,25%	0,50%	1%
1	37,9	2,1	3,9	10,5
	0,0	2,8	4,4	28,0
7	24,7	2,5	6,0	20,7
	0,1	2,6	5,9	30,4
13	18,9	2,4	4,9	18,0
	0,0	2,8	7,8	38,7

Die Zahlen zeigen an, daß die Gegenwart des Harzes eine Abnahme der Viskosität der Lösungen bedingt. Vergleicht man die Zahlen in den beiden Tabellen so bemerkt man, daß das Entfernen des Kautschuks mit heißem Aceton ohne Harzbehandlung bei den Proben Nr 7 und 13 eine beträchtliche Abnahme der Viskosität zur Folge hatte, während Probe Nr 1 kaum beeinflußt wurde. Es scheint, daß die Raumentfernung bei Castilloa-Kautschuk in einigen Fällen eine Zunahme, in anderen eine Abnahme der Viskosität der ursprünglichen Probe bewirkt. Eine Zunahme zeigt sich bei Proben Nr 1 und 7, eine geringe Abnahme bei 13. Nehmen wir an, daß der Viskositätsgrad ein Hinweis auf die Festigkeit und Voluto verhärteten des Kautschuks gibt, so können wir schließen, daß in einigen Fällen die Qualität des Castilloa-Kautschuks durch die Entharzung verbessert wird, während in anderen Fällen diese Behandlung keine Vorteil bietet, ja sogar in Folge des Entfernens des Kautschuks mit dem Lösungsmittel einen ungünstigen Einfluß ausübt.

L. Clement und C. Rivière: Ueber Zelluloseacetat.

Die Industrie des Zelluloseacetats ist noch ganz neu und obwohl eine Technikum des Zelluloseindustrie angewendet haben, daß die mit Zelluloseacetat erhaltenen Produkte ebenso schön sind wie die aus der reinen Nitrozellulose hergestellten, hat selbst das Vorteil der Unentflammbarkeit die Zelluloseindustrie noch nicht dazu bringen können, ausschließlich mit dem neuen Zelluloseester zu arbeiten. Der Preis der Rohstoffe spielt hier eine hauptsächliche Rolle. Die Gestehungskosten des Zelluloseacetats sind zweimal so groß als die der Nitrozellulose, die von dem Zelluloseacetat hergestellten Produkte können daher unmöglich zu demselben Preise verkauft werden wie diejenigen, deren Ausgangsprodukt Nitrozellulose ist. Rechnet man ohne zu den Herstellungskosten die Kosten der Arbeitskräfte für die Herstellung von Kämmen und anderen Gegenständen, so ist der Gesamtpreis der Gegenstände aus Zelluloseacetate nur etwa 15% höher als der eines gleichen aus Zelluloid. Die Erhöhung der Verkaufspreise der Zelluloidgegenstände indessen deren Verkauf nicht ein und der um die Nähe und die Eigenschaften der Gegenstände in genauer Kenntnis gesetzte Konsument wird deswegen von dem neuen Preisunterschiedreden. Das Zelluloseacetat muß allerdings lange nicht das, was es heute ist und es ist heute noch nicht genau unterschieden zwischen den einzelnen Produkten. Die Produktion an Zelluloseacetat in Europa ist im Jahr 1911 auf etwa 100 000 kg gestiegen, diese Menge wird ausschließlich nach Deutschland geliefert. Die großen mit der Herstellung sich befassenden Werke sind Bayer-Elberfeld, Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin und Vereinigte chemische Industrie Mönchengladbach. Man hat viele Methoden für die Herstellung des Acetylzellulose vorgeschlagen, von denen eine in großen Zügen beschrieben werden soll. Die Herstellung weicht nur wenig von der jenjenigen der Nitrozellulose ab und ist in einer großen Anzahl von Betrieben, besonders in Frankreich erprobt. Die plastische Masse besteht aus dem Zelluloseacetat und dem die Masse plastisch machenden festen Lösungsmittel. Die innige Vereinigung dieser beiden Substanzen und Herstellung des Zelluloseacetat als Grundstoff habenden Rohstoffs wird bewirkt durch Einführung eines flüssigen, flüchtigen Lösungsmittels, welches aus einem Gemenge von Tetrachloräthan und Alkohol besteht. Das Zelluloseacetat hat je nach seiner Darstellungsweise verschiedenen physikalischen Aussehen. Es bewahrt die Form der ursprünglichen Baumwollfaser, wenn es durch die vegetabilischen Methoden dargestellt wurde. Wird es nach den Lösungsmethoden gewonnen, so erscheint es entweder als harte gelbliche Masse oder als schmutzige, bröckelige und schlecht riechende Substanz. Diese beiden Formen charakterisieren jede einen Polymerisationsgrad der Moleküle und hängen keineswegs von der Natur des zur Abscheidung des Acetats aus seiner Lösung verwendeten Fällungsmittels ab. Wie es verschiedene Nitrozellulosen gibt, so auch verschiedene Zelluloseacetate, stets von demselben Gehalt an Essigsäure, schwanken selbst bei gleicher Herstellungsweise, sondern auch der Polymerisationsgrad des Zelluloseacetats d. h. in der Formel $[(C_6H_7O_2)_n(C_2H_3O_2)_3]$ schwankt der Wert des Exponenten n. Verwendet man Schwefelsäure als Katalysator, so kommt man unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln zum Triacetat, meist aber erhält man mehr oder weniger kondensierte Produkte. Die kolloidalen Eigenschaften der Zelluloseacetatlösungen sind je nach dem Wert des Exponenten n sehr verschieden, diese kolloidalen Eigenschaften stehen in einem gesetzmäßigen Verhältnis zu den mechanischen Eigenschaften der hergestellten Produkte. Die Löslichkeit jedoch hängt ausschließlich von der Zusammensetzung und nicht vom Polymerisationsgrad ab. Es existieren auf diese Weise zwei große Gruppen von Zelluloseacetaten, die das empirischen Zusammensetzung nach sehr ähnlich sind, aber sich voneinander unterscheiden. Es sind dies 1. die Zelluloseacetate, welche nur in Chloroform, Tetrachloräthan, Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin löslich sind, und 2. Zelluloseacetate, welche außer in den vorgenannten Lösungsmitteln auch noch in Aceton, Methyl- und Äthylacetat löslich sind. In den Zelluloseacetaten, welche nicht in Aceton löslich sind, ist der Polymerisationsgrad durch folgende Reaktion bestimmt. Die entsprechenden Acetate von höherem Polymerisationsgrad sind in Chloroform und Tetrachloräthan nur löslich, wenn man diesen Lösungsmitteln 10% Methylalkohol zusetzt. Zelluloseacetat ist nicht immer neutral, es rührt dies daher, daß einige der verwendeten Kondensationsmittel eine verseifende Wirkung ausüben und dann wieder die Umkehrung der Reaktion vor sich geht. Die Dichte des Zelluloseacetats ist etwa 1,2. Zelluloseacetat ist da es eine organische Substanz ist, nicht entzündbar, streng genommen auch nicht entflammbar; in Berührung mit einem bereits entflammten Körper verbrennt es mit kleiner Flamme und gibt flüchtige Produkte, welche seine Selbstverlöschung denken. Die Zersetzungstemperatur liegt bei 290°. Die Zersetzung der exothermen, die durch die Zersetzung gebildeten Gase deutlich zum großen Teil aus Kohlensäure. Zelluloseacetat ist selbst eine plastische Masse unter der Einwirkung von Hitze und vom Druck kann es zusammenschweißen und man kann aus reinem Zelluloseacetat nur aus seinen Nitrozellulose Platten und Blöcke herstellen, aber die Elastizität und die Bearbeitbarkeit wird erst erzielt durch Zusatz eines Körpers, der eine ähnliche Rolle spielt wie das Kampfer bei Zelluloid. Als flüß ge Lösungsmittel dienen Mischungen von Methylalkohol und Tetrachloräthan. Letzteres zeigt unter der Einwirkung des Lichtes die Neigung, sauer zu werden infolge Bildung von Salzsäure, man muß dies also dem abhelfen, indem man das Tetrachloräthan mit einer schwachen Natriumkarbonatlösung mischt. Unterdessen letzten Lösungsmittel versteht man jede Verbindung, welche die Zelluloseacetat löst unter Bildung einer festen elastischen Masse, welche dann Zelluloseacetat aber die Eigenschaften des Festigkeit und Härte erhält. Praktisch besteht dieses feste Lösungsmittel aus einem Gemenge zweier Körper, von denen mindestens plastisch machenden und einem der unschließlich die Unentflammbarkeit bewirkt. Die plastisch machende Substanz ist zumeist Triacetin, der Essigsäureester des Glyzerins $CH_2CO_2CH_3$

$$\begin{array}{l} CH_2CO_2CH_3 \\ | \\ CHCO_2CH_3 \\ | \\ CH_2CO_2CH_3 \end{array}$$

Um die Substanz unentflammbar zu machen, setzt man gewöhnlich Phosphorsäureester der Phenole zu, Triphenylphosphat oder Trikresylphosphat. Das Zelluloseacetat wird fein gepulvert und in die Aufbereitgefäße gebracht, man vermischt es dann mit dem Tetrachloräthan und das plastisch machende Substanz und knetet dann energisch durch. Die Mengenverhältnisse sind 100 kg Zelluloseacetat, 300 kg Tetrachloräthan, 30 kg Methylalkohol und 25 kg des festen Lösungsmittels. Im gleichen Lösungsmittel sind die Acetylzellulosen ähnlich wie die in der Zelluloidindustrie verwendeten Nitrozellulosen. Nachdem man die oben genannte Mischung einige Stunden stehen gelassen hat, muß man zum Schluß eine Masse erhalten, die wie sehr dünne Kollodium aussieht und nicht ein Körnchen mehr erkennen läßt. Hierauf wird die Masse gewalzt, nachdem die Lösung ausgebreitet wird und die Masse das für die nachfolgende Behandlung nötigen Härtegrad erhält. Man benützt hierzu zwei horizontale Zylinder von 40 cm Durchmesser, deren Umdrehungsgeschwindigkeit 14 Umdrehungen pro Minute beträgt und die durch Dampf auf 55—70° erwärmt werden. 100 kg Zelluloseacetat müssen etwa 5 Stunden gewalzt werden, man erhält dann eine weiche Teigmasse. Färbungen werden in methylalkoholischer Lösung zugesetzt, man muß darauf achten, im Verhältnis zum Tetrachloräthan nur geringe Alkoholmengen zu benützen, stets über 1% des Tetrachloräthans. Zum Schluß walzt man Platten aus etwa 3 cm Dicke. Das Pressen zu Blocks erfordert eine höhere Temperatur und einen stärkeren Druck als dies bei Zelluloid erforderlich ist, die Herstellung der Blocks erfolgt in einer hydraulischen Presse, welche auf mindestens 90° erhitzt wird. Man beginnt mit einem niedrigen Druck (50 kg) und der Temperatur von 65° nach etwa 2 Stunden erhöht man die Temperatur auf 90° und den Druck auf 200 kg pro Quadratzentimeter. Es sind ungefähr 8 Stunden Druck notwendig, um einen festen Block zu erhalten. Hierauf kühlt man die Presse mit kaltem Wasser und setzt dann die Kühlung des Blocks fort, indem man ihn aus der Presse nimmt und in kaltes Wasser taucht. Dann werden die Blocks geschnitten. Um jede Spur von Tetrachloräthan zu entfernen, wird die Substanz getrocknet, die jeder Gesch verschwindet. Die Trockendämmer sollen eine Temperatur von 40° haben, man rechnet ungefähr 24 Stunden Trockendauer pro Zehntel Millimeter Dicke der Platten. Bei mehr dicken Stücken ist es zweckmäßig, auf Tonplatten in sichtbarlichen Trockendämmern trocknen zu lassen, um große Oberflächendeformationen zu vermeiden. Nach dem Trocknen werden die Platten in der hydraulischen Presse mit einem Druck von 150 kg/cm² bei 90° geglättet und durch Anwendung eines Druckes von 300 kg poliert. Die Herstellung von Röhren erfolgt in der gleichen Weise wie beim Zelluloid. Das Tetrachloräthan kann wiedergewonnen werden, indem man die Dämpfe auffängt, komprimiert und die mit Tetrachloräthandämpfen beladene Luft abkühlt, es wird hierdurch die Gestehungskosten bedeutend erniedrigt. Die Plastizität wird nur erreicht, wenn man die Zelluloseacetatmasse einer Temperatur von mindestens 90° ausgesetzt hat. (Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

Bücher-Besprechungen

Die Teerfarbstoffe. Ihre Konstitution, Eigenschaften und Anwendung. Von Dr. Wilhelm Bersch. — Mit 15 Abbildungen. — A. Hartleben's Verlag in Wien und Leipzig. 1912.

Vorliegendes Buch ist eine Neubearbeitung des 1. Teils von Dr. Josef Hummel herausgegebenen Werkes über die Fabrikation der Anilinfarbstoffe und stellt sich die Aufgabe, einen Einblick in den gesamten große und weitverzweigten Gebiet der Teerfarbstoffe und ihrer Anwendung zu geben, zu bezweckt sich dabei und darauf auf die grundlegenden Kenntnisse zu vermitteln, dürfte aber gerade deshalb Praktikern ein sehr erwünschtes sein. — Nach einer recht ausführlichen Einleitung und einem allgemeinen Abschnitt über die Theorie der Farbstoffe finden wir ein sehr instruktives Kapitel über die Zwischenprodukte der Teerfarbstoffe, sodann eine Besprechung der Teerfarbstoffe nach Gruppen, wobei die von Nietzki vorgenommene Einteilung beibehalten wurde. — Der umfangreichste Abschnitt ist der Anwendung der Teerfarbstoffe gewidmet, wobei die Gegenüberstellung der Wischen und Bleichen, die Beizen, sowie die unmittelbaren Färbearten berücksichtigt werden. Wir finden da gezeichnet das Färben mit Beizenfarbstoffen, mit substantiven Baumwollfarbstoffen, mit saueren Farbstoffen, mit basischen Farbstoffen, mit Kupplungsfarbstoffen, mit Schwefelfarbstoffen, mittels Farbmaßen, ferner auf der Faser — Ein Buch ist sicher empfehlenswert. -d

Franz Clouth, Kölnische Gummiwarenfabrik m. b. H., Köln-Nippes. — Denkschrift zum 50jährigen Bestehen der Firma 1862—1912.

Die vornehm ausgestattete und mit einem Bild von Franz Clouth geschmückte Schrift bringt zunächst einen allgemeinen Ueberblick „Zur Geschichte der Kautschuk- und der Kautschukindustrie" mit marktstatistischen Angaben, bes. einer Kurventafel über die Preis-Schwankungen des Fine-Para-Gummis am Markte in London 1861—1912. Weiterhin wird die Entwicklung der Firma Franz Clouth geschildert, die in erster Linie dem Begründer und langjährigen Leiter Franz Clouth zu verdanken ist. Zunächst waren es Artikel für die Heilbetriebsmittel für Laboratorien, hygienische und chirurgische Zwecke, welche die kleine Fabrik aus einem aus England bezogenen Halbfabrikat (Gummi Shoes) herstellte, während inländische Artikel, wie sie dem vielseitigen Bedarf der Industrie, der Schiffahrt und dem Verkehr erfordert, zunächst im Zwischenhandel vertrieben wurden. Den wirtschaftlichen Aufschwung nach dem Kriege von 1870/71 führte im Jahre 1874 zu Errichtung einer größeren Fabrik für alle technischen Artikel aus Weichgummi, darunter seien genannt Gummibeläge für Walzen großen Kalibers, Gummi-Treibriemen, Taucherapparate, Platten, Verbindungsmaterial, Schläuche, Fußbodenbelag, Isolierhandschuhe etc. — Daneben entwickelte sich die Abteilung für Hartgummi, zunächst meist in Platten, Stangen und Röhren, also Halbfabrikate hergestellt und verkauft, wichtiger sind die von der Fabrik selbst fertig gemachten Objekte: säurebeständige Pumpen aus Hartgummi, Bedrinnen, Bekleidungen der Wände von Zerstäubungs-Bassins, Montejus und Röhren mit Hartgummi, um sie gegen Säure zu schützen, Umkleidung von Schiffwellen etc. Tennisbälle und Gummispielbälle werden ebenfalls aus der Firma in größerem Maßstabe hergestellt. Neben dem bisherigen Inhalt, jedoch im lockeren Zusammenhang damit, wurde im Jahre 1891 eine eigene Fabrik zur Erzeugung von Isolierrohren und Kabeln in jeder Art begründet; die große Ausdehnung dieses Kabelwerkes, das schließlich etwa 600 Arbeiter beschäftigte, führte zum Selbstständigmachen dieser Abteilung unter der Firma „Land- und Seekabelwerke A.-G." die dann weiterhin in Gemeinschaft mit dem anderen Firma die „Nordeutsche Seekabelwerke" in Nordenham im Leben trat. — Die Herstellung von wasserdichten Stoffen, zuerst einseitig oder mehrseitig gummierten und von Doppelstoffen hat die Fabrik schon frühzeitig aufgenommen, später wendete sie sich der Herstellung von gummierten Stoffen für die Zwecke der Luftschiffahrt zu; die Firma lieferte u. a. für das erste Zeppelin-Luftschiff den Stoff, der außer mit Kautschuk noch auch einem dunnelnen Verfahren gedichtet war und sich vorzüglich bewährt hat. Mit dem Jahre 1897 nahm die Firma den Bau von Luftballonen und deren gesamter Ausrüstung auf und errichtete eine eigene Ballonhalle, worin außer den meistgebrauchten Ballonen aus gummierten auch solche aus gummierten Stoffen gemacht werden, für sich selbst bzw. zur Verleihung an Luftschiffer. Bereits die Firma die unter dem Namen Clouth I bis V bekannten Freiballons, besonders bekannt wurde der Ballon Bitius, mit dem Spelterini die Alpen mehrfach überflog. Im Jahre 1909 baute die Firma für eigene Rechnung ein lenkbares Luftschiff in Form eines beiderseits zugespitzten, sich nach hinten zu verjüngenden Torpedos; die Hülle ist aus gelbgefärbtem gummiertem Doppelflügelstoff aus Baumwolle hergestellt; das Luftschiff ist inzwischen in den Besitz der Deutschen Gesellschaft in Berlin übergegangen; wir überhaupt die Abteilung „Luftschiffbau" in Köln-Nippes im Jahre 1911 mit der Leitung (Gummi-Gesellschaft m. b. H. in Berlin vereinigt wurde.

Franz Clouth selbst, die Seele des ganzen Unternehmens, hat sich auch literarisch betätigt; im Jahre 1893 erschien seine Monographie über Kautschuk und Kautschukindustrie als dünnes Heft, im Jahre 1899 in bedeutender Erweiterung und 1899 als stattliches Buch mit vielen Illustrationen, Karten und statistischen Tabellen unter dem Titel „Gummi, Guttapercha und Balata; ihr Ursprung und Vorkommen, ihre Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung" eine umgearbeitete Auflage dieses Buches erschien 1903 in englischer Sprache. Durch den am 7. Sept. 1912 erfolgten Tod Franz Clouths verliert die Firma einen schweren Verlust.

Die mit zahlreichen instruktiven Abbildungen versehene Denkschrift schließt mit den Worten: „Die Fabrikation der Firma ist die leuchtende Stern, der wir eine glückverheißende Vorbedeutung über ihr Haupt. Und gewiß, Glück hat die Firma gehabt. Es darf aber nicht vergessen werden, daß die Minderbemittelten auch einmal Glück haben kann, daß aber Glück und Erfolg dauernd nur durch Fleiße, der pausenlosen Tätigkeit und der Zusammenfassung aller Kräfte bedingt sind. -k.

C. G. Haubold jr., A.-G., Chemnitz. 1857—1912. Die industrielle Entwicklung der Stadt Chemnitz ist mit dem Namen Haubold eng verknüpft. Carl Gottfried Haubold begründete im Jahre 1826 mit einem Spulen von der Kahn Maschinenbau-Camp übernommenen Fabrikbetriebe die Chemnitzer Maschinenfabrikation. Im Jahre 1857 legte er die Leitung seinem Sohne Gottfried Haubold, der mit dem jüngeren Sohn Carl Gottfried Haubold begründete gleichzeitig die Maschinenfabrik C. G. Haubold jr. die besonders von deren Sohn Carl Hermann Haubold (1845—1905) zum Großbetrieb entwickelt wurde. Die Fabrikation beschränkte sich in der ersten Dezennien des Bestehens der Firma hauptsächlich auf den Bau von Spinnereimaschinen, wurde dann auf die Herstellung einzelner Maschinen sowie kompletter Anlagen für Baumwoll, Fäden (Spinnerei) und Apparaten für Garn und Gewebe, sowie für Papier, Wachs und Leder und weiter Gummifabrikation ausgedehnt, in denen spätestens noch der Bau von Eis- und Kühlmaschinen dominiert. Von besonderen Spezialmaschinen seien genannt: Zentrifugal- und Zylinder-Trockenmaschinen, Spinn-Bahnen- und Trockenmaschinen, Kalander, Imprägnier- und Waschmaschinen, Mischmaschinen, Mischer und Schneidemaschinen, Zentrifugen, Kompressoren etc. etc. Die sehr ausgestattete Denkschrift gibt außer der Geschichte der Firma zahlreiche Abbildungen von Innen- und Außen-Ansichten der Etablissements sowie von Erzeugnissen der Fabrik. Die nahezu 1000 Beamten und Arbeiter beschäftigt. -e

Meyers Historischer Handatlas. 92 Hauptkarten mit vielen Nebenkärtchen, einem Geschichtskalendarium und zahlreichen Registerblättern. In Leinen gebunden 5 Mark. Verlag des Bibliographischen Instituts in Leipzig und Wien.

Dieser Atlas steht sich als der jüngste Bruder des beliebten Meyerschen „Geographischen Handatlas" dar, er zeigt das gleiche handliche Lexikonformat und ist von staunenswerter Reichhaltigkeit. Die Karten sind klar und deutlich gezeichnet und durch die geschmackvolle Kolorierung gut lesbar. Eine Anzahl dürfte in dem Grenzgebiet zwischen Geschichte und Geographie gewidmet, um man früher vergeblich in Geschichtsatlasen suchte. Hierher gehören z. B. die Karten über die Züge und Staatengründungen der Normannen, über die Entwickelung der Kolonien bei der Großmächte und die Karten über Oranien und Dieser Rendgebiet. Wertvoll sind auch die sehr Registerblätter, die den Karten größerer Zeitabschnitte beigegeben sind und die bis zu einem gewissen Grade ein Gesamtregister ersetzen. Wen aber den Atlas ganz besonders auszeichnet und ihm ein eigenartiges Gepräge verleiht, das ist die jeder Karte auf der Rückseite aufgedruckte Geschichtstafel, der eigentlich eine vorzügliche Erläuterung zur Karte bedeutet. In ihm sind die großen Geschichtsabschnitte und Marksteine durch Fettdruck hervorgehoben. Zahlreiche Verweise auf andere Karten und Tabellen leiten auf die Nachbargebiete über und verknüpfen die geschichtlichen Vorgänge. So kann sich jeder in kurzester Zeit auf dem Grundlinien der Geschichte eines Landes vertraut machen und entdeckt Jahreszahlen wieder empfinden. Leichtes kann es eigentlich nirgend gemacht werden, seine geschichtlichen Lücken auszufüllen. Unserer Wissens existiert kein ähnliches Werk, und so darf man dem Unternehmen und ein günstiges Prognostikon stellen. Wir empfehlen diesen Geschichtsatlas nicht nur dem Historiker und allen denen, die sich beruflich mit Geschichte zu beschäftigen haben, sondern jedem Geschichtsfreunde, dem Zeitungsleser, dem Journalisten, dem Lehrer, dem Studierenden, kurz wird dieses handliche Nachschlagewerk vorzügliche Dienste leisten.

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Fortschritt des Patent 1[illegible]399, Zusatz zum Patent 4[illegible]81.

P. Girard. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden. Die Erfindung betrifft einen Apparat zur Ausführung der Verfahrens des Hauptpatentes (vgl. Kunststoffe 1912, S. 2[illegible]). Die zu verarbeitende Lösung gelangt in den Behälter 1, aus dem sie durch Luftdruck über das Rohr 2, den Hahn 3, das Rohr 4 nach den Spinndüsen 5 gelangt. Die Spinndüsen befinden sich in dem Trage 7, sie enthalten eine mehr oder weniger große Anzahl Spinnöffnungen und erzeugen einen aus vielen Einzelfäden bestehenden Faden 9. Dieser Faden wird auf einen der Haspel 10 oder 10' aufgewickelt, die auf der Welle 11 bzw. 11' sitzen und durch die Muffen 12 bzw. 12' bzw.

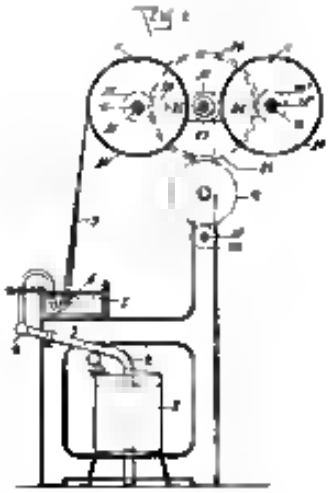
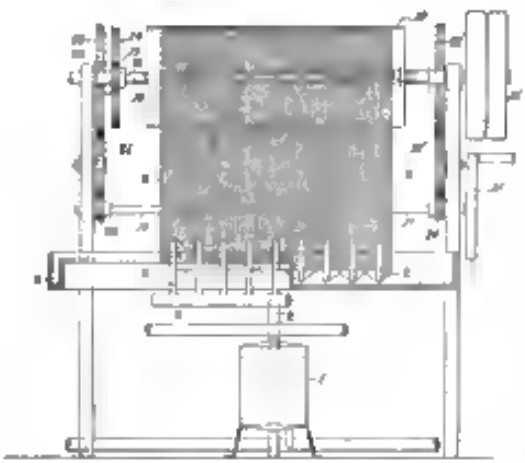


Fig. 2



gehalten werden. Die Wellen 11 bzw. 11 erhalten ihre Drehung durch die Zahnräder 13, 14 bzw. 15, 14, die von der gemeinsamen Welle 14 angetrieben werden. Ist z. B. der Haspel 14 voll, so wird er gegen den leeren Haspel 10' ausgetauscht. Dies geschieht durch Drehen des Hebels 24, der durch den in dem Schlitz 24 verschiebbaren Stift 24 mit dem Rade 22 verbunden ist. Das Rad 22 wird über die Räder 21 und 20 und die Welle 19 durch den Handgriff 14 gedreht, die Excenter 33 greifen dann den Antrieb des Haspels ab, der an die Stelle des vollen gesetzt werden muß, und bringen gleichzeitig den neuen Haspel los. Die Spinndüsen bestehen aus einem an den Zuführungsrohr für die Spinnlösung angeschlossenen Gehäuse, der an seinem Deckel die gruppenweise angeordneten Spinnöffnungen enthält. Oder ein einfaches Rohr ist von den Spinnöffnungen durchbrochen. Die in den Haspeln angeordneten Rillen dienen zur Einführung einer Schneidevorrichtung, um die Fäden nach dem Fertigstellen auf bestimmte Längen zerschneiden zu können. d

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Gelatinefäden. D. R.-P. 242632. F. Kunstseidefabrik Spinnfaden A.-G. Die jetzt angewendeten Spinndüsen bestehen aus einer Platte oder Schraubkappe mit feinen Löchern. Jede Spinndüse wird am Ende des die Spinnlösung zuführenden Rohres durch eine Verschraubung befestigt, an die sich ein unten entsprechend gemeißelterer Teil der Zuführungsröhre für die Spinnlösung anlegt. Damit sie gegen Säuren und Hitze widerstandsfähig sind, bestehen die Düsen meist aus Platin. Um sie sicher

Fig. 1

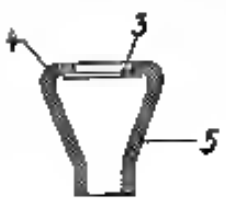
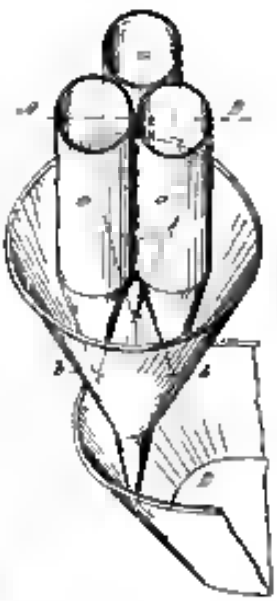


Fig.

befestigen zu können, muß man sie ziemlich groß machen, was die Einrichtung teuer macht, auch ist die Befestigung am Ende der Zuführungsröhre ziemlich gewickelt und führt leicht zu Bruch. Gegenstand der Erfindung ist eine Spinndüse, die aus einer einfachen Platte besteht, die gewöhnlich am Ende einer kurzen eingeschraubten ist. Zwei Ausführungsformen der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt. Nach Figur 1 bringt man am Ende einer Röhre 1 eine Auflochung 2 an, in die man die Platte 3 aus Platin, Nickel oder einer säurebeständigen Legierung einbringt und in der Platte hinge mit dem die Röhre von, sodaß die Platte festhält. In Figur 2 hat die Röhre 5 eine kegelförmige Erweiterung, in die man die Platte 3 einlegt. Sie wird wieder durch die Umbördelung festgehalten. Die Einrichtung ist billig und dauerhaft. S.

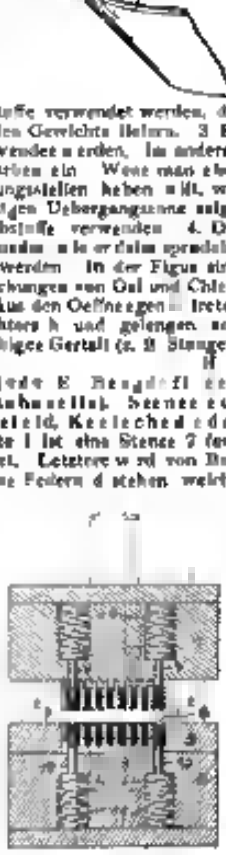
Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). [Patentklasse 39a und b.]

D. R.-Patent Nr 251613 vom 28. X. 1911. **Dr. Alexander & Pressesky, Chemische Fabrik in Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung von mannigfarbigem Kunstgummi aus Paketen.** Verschiedene Farbstoffe, die in Öl unlöslich sind, werden mit Öl vermischt. Die Mischungen werden gleichzeitig mit Chlorschwefel unter gleichen Bedingungen verrührt, so daß die verschiedenen Massen gleichmäßig fortschreitend verdicken und zu gleicher Zeit den gleichen Entwicklungs- oder Ernährungsgrad besitzen. Die Vermischung der einzelnen Schichten erfolgt unter derartigen Bedingungen, daß nach erfolgter Vermischung ein Fließen nicht mehr stattfinden kann, sondern die Erstarrung gleichmäßig dann nach dem Eintritt in die Form stattfindet. Die Vermischung geschieht, indem man die Massen in ruhigem Strome über schräge Flächen führt und hierdurch jedes Plätschern oder Aufhindernis ausgeführten Masse vermeidet. Bei der Ausführung des Verfahrens ist zu beachten: 1. Die verschiedene gefärbten Massen müssen gleichgewichtig sein. Diese müssen dem Erstarrungspunkte so nahe sein, daß sie beim Ineinanderlaufen der Farben nach dem erfolgten Einlaufen in die Formen sicher nicht mehr möglich ist, sondern eine Aufrührung stattfindet. 2. Die spezifischen Gewichte der verschieden gefärbten Massen müssen derartig gleich sein, daß ein Absetzen nach dem Verlassen nicht eintritt.



Es müssen daher Farbenmassen oder Farbstoffe verwendet werden, die Massen von annähernd gleichem spezifischen Gewichte liefern. 3. Es dürfen keine in Öl lösliche Farbstoffe verwendet werden. Im anderen Falle tritt eine Ausbluten der einzelnen Farben ein. Wenn man aber ein Ausbluten der Farben an den Berührungsstellen haben will, wie es auch in der Bildung einer regenbogenartigen Übergangszone zeigt, dann muß zweckmäßig auch öllösliche Farbstoffe verwenden. 4. Die Massen müssen unter Vermeidung jeden Druckes in der dann spezialisierten Eingießen usw. eingeführt werden. In der Figur sind drei Behälter 1 für drei verschiedene Mischungen von Öl und Chlorschwefel mit Farbstoff vorgeschaltet. Aus den Oeffnungen 2 treten die Mischungen an die Wände des Trichters 3 und gelangen von diesen gleichzeitig in die Form D aus beliebigem Gerätl (z. B. Stangen, Platten usw.). H

Anordnung zum Ausstanzen von Zelluloid, Kautschuk oder ähnlichen Stoffen. Patent Nr 102988. Jakob E. Bergdoll und Jakob Wilhelm Lee in Lee (Massachusetts). Stanze zur Herstellung von Kämmen aus Zelluloid, Kautschuk oder ähnlichen Stoffen. An der Oberplatte 1 ist eine Stanze 2 fest, eine zweite Stanze 3 beweglich angeordnet. Letztere wird von Bolzen 4 getragen, die unter der Wirkung von Federn 5 stehen, welche die Stanze 3 in der Stellung halten, daß die unteren Flächen der Stanzen 2 und 3 in einer Ebene liegen. Jede Stanze schneidet aus einer Matrizenplatte einen Kamm aus, beide Stanzen sind derart angeordnet, daß die Zähne des einen Kammes sich in den Zahnlücken des anderen befinden. Auf der Unterplatte 6 ist gegenüber der Stanze 2 eine entsprechende Stanze 7 und gegenüber Stanze 3 eine Stanze 8 angeordnet. Beide sind in einem Rahmen 9 geführt und von verschiedener Dicke, die Stanze 8 ruht auf Bolzen 10, welche Federn 11 stützen. Von dem zwischen die Stanzen gebrachten Material (Zelluloid, Kautschuk oder ein ähnlicher Stoff) wird dann Gegenstanzenbewegung der Platten ein Kamm zwischen den Stanzen 2 und 7



Digitized by Google

und die zwischen Stanzen d und f ausgeschnitten und geformt. Die Stanzenpaare bewirken hierbei einen scherenartigen Schnitt. Die erhaltenen Kämme sind nahezu völlig geruchlosfertig. H

Amerikan. Patent Nr. 1032732 und 1032 33. William Hallman Bitton in Torrens (Mexiko). **Verfahren und Vorrichtung zum Trennen von Kautschuk und Holzteilchen oder ähnlichen Beimengungen.** Bei der Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen werden diese in Mühlen zerkleinert unter Zusatz von Wasser. Zur Trennung des Kautschuks von den Holzteilchen wird das Gemenge in einen Wasserbehälter gegeben in dem die leichten Kautschukteilchen an die Wasseroberfläche steigen, während die schwereren Holzteilchen zum Boden sinken. Von dort werden

die unterbrochen in einen zweiten Wasserbehälter befördert in dem der Wasserspiegel in gleicher Höhe wie im ersten Behälter steht. Ein Schöpfrad entfernt sie aus diesem zweiten Behälter während der Kautschuk mit dem aus dem ersten Behälter überfließenden Wasser fortgeleitet wird. Das Gemenge von Kautschuk und Holzteilchen wird in den Trog D gefüllt und durch Wasser weiter verdünnt, es fließt aus den Oeffnungen I in den Kasten E fließen kann. Der Boden dieses Kastens ist mit einer Anzahl parallelen Leisten versehen, deren Höhe von dem Ende unterhalb des Troges D bis zum anderen Ende allmählich abnimmt. Mittel Zugstange m, Hebel j, Stange k und Hebel l der von der Kurvenscheibe n angetrieben wird, wird der Kasten h hin- und hergewegt, etwa 250 mal in der Minute. Das Material gelangt demgemäß in das lange Bassin A, in dem der Kautschuk sich an der Wasseroberfläche ansammelt, während die schweren Teilchen in einen Kasten h fallen, in dem das Bassin A seinen mündet. Eine Schnecke o fördert die schweren Stoffe in einen Behälter C der bis zur gleichen Höhe wie das Bassin A mit Wasser gefüllt ist und ein Becherwerk enthält durch welches die Stoffe herausgehoben werden. Die Kautschukteilchen werden mit dem aus dem Bassin A durch den Ueberlauf i abfließenden Wasser entfernt. H

Wirtschaftliche Rundschau.

Hanauer Kunstseidefabrik Aktiengesellschaft in Großauheim. Nach dem Beschlusse der Generalversammlung vom 17. Oktober 1912 soll nach näherer Maßgabe des Anlage II zum Protokoll vom 17. Oktober 1912 das Stammkapital mit 1,485,000 Mark in der Weise durchgeführt werden, daß je 4 Aktien Serie A zu einer zusammengelegt und je 4 Aktien Serie B gleichfalls zusammengelegt werden. Nach dem genannten Beschluß soll das auf 1,034,500 Mark herabgesetzte Stammkapital um einen Betrag von 966,000 Mark erhöht werden und zwar durch Ausgabe von 966 auf den Inhaber lautenden Aktien im Nennbetrage von je 1000 Mark zum Kurse von 103 Proz. nebst 1 Proz. Stückzinsen vom 1. November 1912. Diese 966,000 Mark Aktien sollen als Vorzugsaktien gelten. Der Kapitalerhöhungsbeschluß soll hinfällig werden, falls nicht bis längstens zum 1. April 1913 750 000 Mark Vorzugsaktien gezeichnet werden.

Über die **Düsseldorfer Zelluloidfabrik** G. m. b. H. in Lank a. Rh. wurde der Konkurs eröffnet.

Neue Kunstseidefabrik in England. In Yorkshire soll demnächst eine Kunstseidefabrik bedeutendsten Umfangs errichtet werden.

Plauener Kunstseidefabrik A.-G. In einem i. V. Plauener Industrielle und Bankfirmen haben nun ein Konsortium gebildet, das die in der Generalversammlung vom 14. September ds. Js. beschlossenen neuen Aktien übernimmt und zwar zum Kurs von 109. — Demnächst wird den alten Aktionären die Gesellschaft die Aufforderung zur Zeichnung auf die neuen Aktien zugehen; der Bezugspreis liegt also bei 108.

Unglücksfälle

Die **Linoleumwerke „Weser"** in Hemelingen wurden am 28. Oktober durch Brand zerstört. Der direkte Verlust ist durch Versicherung gedeckt, doch dürften die Inhaber der seit acht Jahren im Betriebe befindlichen Fabrik durch eine Betriebsunterbrechung von etwa 4 bis 6 Monaten Schaden erleiden.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8k. S 44471. **Verfahren zum Mercerisieren von Garnen oder Geweben.** — Masao Morai, Tokio (Japan). — 18. 1. 10. Priorität aus der Anmeldung in Japan vom 25. 11. 09 anerkannt.

22h. A 21 625. **Verfahren zur Herstellung von Kolophoniumlacken und Kolophonium aus harzhaltigen Hölzern.** — Jakob Aktiengesellschaft, Aschaffenburg, Bedford. — 11. 1. 13.

22h. M 19 414. **Verfahren zur Vorbereitung von Harz-Wachsgemengen zur Reinigung, Trennung in ihre verschiedenen Bestandteile oder zur sonstigen Weiterbehandlung.** — Camillo Mildenstedt, Starnberg. — 26. VII. 12.

29b. B 35 026. **Zur Herstellung von Stricken und Geweben geeigneter Fäden.** — Société Pierrelée & Industrielle, Paris. — 10. IX. 11.

38h. P 29 203. **Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz u. dgl.** — Pittschel & Zimmer, Langenbielau, Wartau. — 22. VII. 12.

39b. V 9946. **Verfahren zur Herstellung von dichtschließenden Gegenständen.** — Vitrea Development Company Ltd. & James Kippen Mutford, London. — 29. II. 11.

40b. W 37 430. **Verfahren zur Herstellung künstlicher Muscheln.** — Wanjucki Gesellschaft m. b. H., Hamburg. — 7. VI. 11.

39b. E. 1 534. **Verfahren zur Konservierung und Verbesserung des Milchsaftes Kautschuk liefernder Pflanzen.** Zusatz zum E. 14 537. — Dr. G. Elsdunn, Berlin. — 27. XI. 11.

39a. 21 11d. **Maschine zur Herstellung von Kabelseilen aus Zellulose- oder Papierbändern mit einem die Vorrichtung der Bänder tragenden magerechten Spindeltisch.** Abteilungsleiter Ed. Gerstenhaidelbe, Berlin. — 6. IX. 11.

75c. A. 01 041. **Vorrichtung zum Auftragen fein verteilter, in bewegter Luft schwebender Stoffe auf Gegenstände, welche sich in einem von der bewegten Luft durchströmten Gehäuse befinden.** — Franklin Falkers Bradley, Chicago. — 3. II. 11.

Erteilungen.

31b. 254 011. **Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz.** — Gummiwaarenfabrik Peter Bonn u. Co., Elberfeld. — 1. IX. 11.

39b. 254 385. **Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus antiseptischer Azetylzellulose.** — Dr. Arthur Eichengrün, Berlin. — 26. 1. 09.

75i. 254 292. **Verfahren zum Anfeuchten von Signierstiften und Wasserpinsel, Kunstleder u. dgl.** — Stefan Lummenthal, Brieg. — 13. X. 11.

12q. 254 011. **Verfahren zur Herstellung von harzartigen Hydro-Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.** — Dr. Kurt Albert & Dr. Ludwig Bossard, Amöneburg b. Biebrich a. Rh. — 30. XI. 10.

Frankreich.

438 649. **Herstellung von in Aceton löslichen Azetylzellulosen.** — Chemische Fabrik von Heyden A.-G. — 4. 3. 12.

438 632. **Herstellung von Zellulosezubereitungen mittels Alkylendiamine.** — W. Traube. — 3. 1. 12.

438 709. **Herstellung von Isoprene aus Nopinen.** — Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering. — 8. 1. 12.

439 161. **Verbesserte Herstellung von zellulosehaltigem Kautschuk.** — A. Heinemann. — 18. 1. 12.

439 266. **Bleichen von Holzzellulose.** — F. W. Dohm. — 23. 1. 12.

439 408. **Gewinnung von Kautschuk aus Karnauba-Wachs.** — Comp. franç. de Congo caoutchouc. — 3. IV. 11.

439 051. **Herstellung einer Isoliermasse.** — H. Mosin. — 13. IV. 1.

439 065. **Druckdessel zum Vulkanisieren von Kautschuk.** — P. Bonn. — 2. II. 12.

439 732. **Herstellung von Azetat.** — E. Cadoret de la Gabinière und E. Dilgren. — 15. 4. 11.

440 130. **Herstellung von Imprägnierungen.** — Société Anonyme Anilin- und Badische. — 15. II. 12.

440 115. **Herstellung von Zellulosezubereitungen.** — G. Keller. — 13. II. 12.

440 172. **Herstellung von kautschukähnlichen Stoffen.** — Société Anonyme Anilin- und Sodafabrik. — 14. II. 12.

440 71[illegible]. **Behandlung von Kautschuk und Vulkanisier analogen Stoffen.** — Bonnet Kabbit Co. Ltd. — 28. II. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Otto Grimm in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Gustav & Collmann, kgl. Hofbuchdruckerei in Bautzen.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Prof. Alexander [illegible], Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Direktor Berg-Bermeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Brünn), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Premnitz), Professor Dr. A. Jungfrau (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N. J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

1. Dezember 1912	[illegible]	2. Jahrgang Nr. 23

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

AN UNSERE ABONNENTEN!

Um die Kunststoffe auf ihrer bisherigen Höhe zu erhalten, haben wir uns entschlossen, den Bezugspreis vom 1. Januar 1913 an von **Mk. 16.—** auf **Mk. 20.—** jährlich zu erhöhen (Bezugspreis für das Ausland Mk. 22.—). Eine sorgfältige weitere Ausgestaltung des wissenschaftlich-technischen Inhaltes wird für diese Maßnahme, die durch die fortgesetzt sich steigernden Anforderungen unserer wirtschaftlichen Verhältnisse und die verteuerten Herstellungs- und Lebensbedingungen verursacht wurde, einen vollen Ersatz bieten. Wir geben uns der angenehmen Hoffnung hin, daß sie uns das bisher in so reichem Maße entgegengebrachte Interesse auch unter diesen Umständen weiterhin bewahren werden.

Als Prämie für die Abonnenten des neuen Jahrganges der Kunststoffe

liefern wir ein Exemplar des

Jahrbuches der technischen Sondergebiete

unter Mitwirkung von Fachleuten bearbeitet von Dr. R. Escales, gebunden statt für Mk. 6.— für nur

Mk. 2.—

Das Jahrbuch enthält eine Uebersicht über die Unterrichtseinrichtungen für die einzelnen technischen Fächer, über Sonderlaboratorien, Versuchs- und Untersuchungsanstalten, über Beiräte und Sachverständige, sowie über die Fachzeitschriften und Fachkalender des deutschen Sprachgebietes. Es bildet für jeden Kunststoffe-Fabrikanten ein wertvolles Hilfs- und Nachschlagemittel. Wir bitten sich des anliegenden Bestellzettels zu bedienen.

München, Dezember 1912.

Hochachtungsvoll

J. F. Lehmanns Verlag.

Einwirkung von Formaldehyd auf künstliche Seide, Zellulose und Stärke

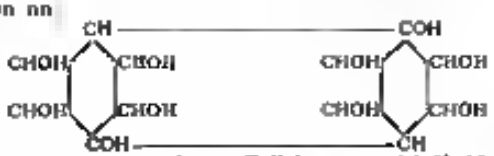
Von F. J. G. Dreiser, Preis.

Bekanntlich reagieren Formaldehyd und andere Aldehyde mit Alkohol unter Bildung von Formalen, Azetalen. Azetaldehyd und Äthylalkohol vereinigen sich in Gegenwart wasserentziehender Mittel zu dem gewöhnlichen Azetal $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$. Ganz allgemein reagieren Alkohole und Aldehyde in dieser Weise. Und Wurtz hat durch Erhitzen auf dem Wasserbade durch 8 Tage aus Azetale und Glykole neue Glykole herstellen können.

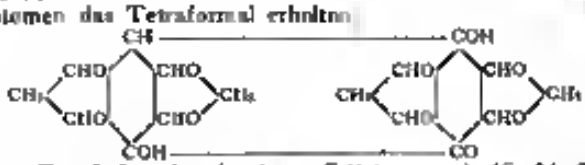
$$CH_2O + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} = CH_2 \begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix} + H_2O$$

Je gleicher Weise erhält man durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade in Gegenwart eines Kondensationsmittels die Formale aus mehratomigen Alkoholen, so hat man das Diformal des Pentaerythrits, das Triformal des Mannits herstellen können. Analog müßten auch gleichen Bedingungen Körper mit alkoholischen Gruppen durch Kondensation mit Aldehyden oder Formaldehyd, Azetale oder Formale bilden. Ich untersuchte nun die Einwirkung des Formaldehyds auf Zellulose, Zellulosehydrate, Stärke und analoge Körper. Die von Cross und Bevan entdeckte Xanthozellulosereaktion, sowie andere Reaktionen zeigen die alkoholische Natur der Zellulosen, die auch bestätigt wird durch die Formaldehydreaktion von Bachelier. Die letztgenannte Reaktion wird in der Industrie der künstlichen Seiden angewandt.

Läßt man Aldehyde oder Formaldehyd in Gegenwart von Kondensationsmitteln auf Zellulose oder Zellulosehydrate einwirken, dann sollte man wirkliche Azetale oder Formale erhalten mit anderen Eigenschaften als die ursprüngliche Zellulose. Nehmen wir für die Zellulose die von Cross und Bevan aufgestellte Konstitution an:



so kann man von dieser Zellulose mit 12 Kohlenstoffatomen das Tetraformal erhalten:



Für höher kondensierte Zellulosen mit 18, 24, 30 usw. Kohlenstoffatomen wird man Hexa-, Okta-, Dekaformale usw. erhalten. Das Trioxymethylen, das Hexamethylentetramin, die verschiedenen Aldehyde, das Glyoxyl, Glykolaldehyde etc. können je ähnlicher Weise auf die Zellulosen wirken wie das Formol selbst und bilden Formale oder Azetale. Nach Bachelier läßt man diese Aldehydverbindungen auf Zellulosehydrate oder künstliche Seiden in Gegenwart von Säuren und wasserentziehenden Mitteln reagieren; man verwendet im allgemeinen das Formaldehyd, da mit diesem die Kondensation energischer vor sich geht.

Ich untersuchte nun die hauptsächlichsten Anwendungen dieser Reaktion, die Verstärkung der künstlichen Zellulosetextilstoffe, die sogenannte Stranggarnerei. Unterwirft man Baumwolle, Holzbrei oder Stärke der Reaktion von Bachelier, so nehmen diese Zellulosen neue Kohlenwasserstoffe besondere Eigenschaften an. Die Zellulosen werden unempfindlich gegen das Mercerisieren und die Xanthoreaktion, die Stärken bilden mit heißem Wasser oder Laugelösungen keinen Kleister mehr. Man kann daher diese Reaktion zur Herstellung von Kartoffelmehl für die Appretur usw. benützen. Behandelt man Bimsfichtenholzbrei mit einer azetonhaltigen Formallösung unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure von 66° Bé. 8 oder 10 Stunden lang bei 60 bis 70° C und trocknet dann, so erhält man eine Masse, die mercerisierenden Lösungen von Aetznatron unlöslich widersteht. In gleicher Weise behandelte Stärke wird sehr hart und man kann keinen Kleister mehr daraus herstellen. Diese Reaktion könnte für die Herstellung wasserunlöslicher Appreturen Verwendung finden. Es würde genügen, das Gewebe mit dieser Stärkelösung zu imprägnieren, zu trocknen und mit einer Lösung von Formaldehyd in Aceton, die leicht mit Schwefelsäure angesäuert ist, bei 60—80° C im geschlossenen Gefäße 8 oder 10 Stunden lang zu behandeln, oder auch mit Formaldämpfen in Gegenwart von Schwefelsäure als Wasserentzieher. Man würde so diese Wasserfestappretur erhalten. Das Formol wirkt auf diesen Körper wie auf Gelatine und macht sie unlöslich.

Die hauptsächlichste Anwendung findet die Formaldehydreaktion auf künstlichen Seiden. Bekanntlich ist die Chardonnetseide, die Kupferseide und die Viskoseseide besonders im lufttrockenen Zustand sehr brüchig; diese Seiden brechen in Wasser und Alkalilösungen leicht. Nach der Stranggarnerei, d. h. nach der Formolreaktion von Bachelier werden diese Seiden sowohl im trockenen als im feuchten Zustand widerstandsfähiger und werden von Alkalilösungen nicht mehr angegriffen. Diese Eigenschaft ist für die Industrie der künstlichen Seiden sehr wichtig, da diese in vielen Fällen infolge ihrer geringen Widerstandsfähigkeit in keinem Zustand sicher anwendbar waren. Man kann nach der Stranggarnerei die Fäden oder die Gewebe in Alkalilösungen kochen und man hat auf diese Weise die im Handel so geschätzten künstlichen waschbaren Seiden erhalten. Man kann die Stranggarnerei auf zweierlei Weise durchführen. Entweder man behandelt die Fäden und Gewebe mit Formaldehyd in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln bei niedrigen Temperaturen unter Atmosphärendruck oder man unterwirft sie der gleichen Behandlung im Vakuum.

Man kann zwei Methoden der Behandlung künstlicher Seiden unterscheiden. Da momentan hauptsächlich die Viskoseseide in der Industrie der künstlichen Seiden den Vorrang einnimmt, so sollen hauptsächlich die bei der Verstärkung dieser Seide angewandten Verfahren berücksichtigt werden. Man kann in gleicher Weise Nitroseide und Kupferseide behandeln, für jede Seidenqualität sind die Details der Stranggarnerei etwas verschieden, wenn auch im großen und ganzen die Behandlung durch Formol die gleiche ist. Es sei nun zuerst die Stranggarnerei in der Trockentrommel unter Atmosphärendruck oder im Vakuum besprochen und sodann die Stranggarnerei im Bad. Bei dem ersten Verfahren wird die vorher mit Natriumhypochlorit gebleichte Viskoseseide, nachdem sie die Natriumbisulfitbad passiert hat, gewaschen und getrocknet, werde in einem Formolbad imprägniert, welches folgende Zusammensetzungen besitzt:

Formol (40%, CH_2O)	20—25 kg
Milchsäure (80%)	5 „
Kalkmilch	4 „
Destill. Wasser	75—70 „

Digitized by Google

Die Imprägnierung erfolgt in einer besonderen mit Ebonit ausgekleideten Zentrifugaltrockenmaschine. Es wird nun soviel von der Imprägnierungsflüssigkeit verjagt, daß der Faden nur noch soviel davon enthält als sein eigenes Gewicht beträgt, d. h. ursprünglich 100 kg trockene Fäden sollen nach der Imprägnierung 200 kg wiegen. Nach 12 Stunden bringt man die Fadenstränge in ein herausnehmbares Gefäß mit Garnwinden, die derartig in dem Gefäß angeordnet sind, daß sie durch Rotation in Bewegung gesetzt werden können, in der Weise, daß die Stränge nicht durcheinanderkommen. Um die Trocknung zu beschleunigen, ist in dem Gefäß eine mit Schwefelsäure von 65 oder 66° Bé gefüllte Schale angebracht. Dann wird der Autoklav geschlossen und das Trocknungsgefäß auf etwa 60° erwärmt, während der 6 oder 8 Stunden dauernden Trocknung werden die Garnwinden bewegt. Sobald die Stränge trocken sind, werden die Fäden gewaschen, eine zieht sie durch ein Seifenbad, das 5 g Seife auf ein Liter weiches Wasser enthält, spült sie und läßt sie dann eine Lösung von 10 g Milchsäure pro Liter Wasser passieren. Man wringt die Stränge ein und trocknet sie an der Luft oder mäßiger Temperatur. Zum Trocknen im Vakuum verwendet man eine entsprechende Apparatur und erhitzt nur auf 30 oder 40° C. Dieses Verfahren hat der Vorteil, daß man bei niedrigerer Temperatur arbeiten kann und die Fäden elastischer bleiben. Außerdem werden die Nachteile, die durch die Belästigung der Arbeiter durch die Formaldehydentwicklung entstehen, vermieden.

Bei der Stenosierung im vollen Bad taucht man die Viskoseseidesträne in ein 5 faches Gewicht einer Azetonbades, wie der Zusammensetzung:

Aceton (55—58° C)	100 kg
Formol (40% CH_2O)	5 „
Schwefelsäure von 65° Bé	0,05 „

Die Operation wird in einem Autoklaven von Aluminium oder Kupfer durchgeführt, welche durch heißes Wasserzirkulationsbad auf etwa 60° C erwärmt und 6—8 Stunden auf dieser Temperatur gehalten wird. Nach dem Erkalten läßt man den Unterschied des Imprägnierungsbades abfließen, schleudert hinterher ab und evakuiert, um das Aceton vollständig zu verdampfen und die Stränge zu trocknen. Das Azeton wird aufgefangen, destilliert und kann dann wieder verwendet werden. Die Seidenstränge werden dann wie oben beschrieben, gewaschen, im Seifenbad behandelt, gespült durch Milchsäure gezogen, ausgerungen und an der Luft getrocknet. Die so behandelten Viskoseseidenfäden sind im feuchten Zustand mehr als doppelt so fest wie vor der Behandlung. Die Elastizität dagegen nimmt merklich ab, wenn die Stenosierung unter Atmosphärendruck geführt wird, sie bleibt aber vollständig erhalten, wenn man im Vakuum und bei niedriger Temperatur trocknet. Die Gewebe können stenosiert werden durch ein analoges Verfahren wie dasjenige, das seit langem beim Färben mit Anilinschwarz verwendet wird.

Wie bereits mehrfach erwähnt ist die Hauptursache dafür, daß dem Fachmann Verfahren mit Formaldehyd behandelten Viskoseseiden ihre Widerstandsfähigkeit im feuchten und trockenen Zustand. Es ist dadurch möglich, die künstlichen Seiden für viele Fälle anzuwenden, wo man bisher ihrer Brüchigkeit wegen ausgeschlossen war. Vom praktischen Standpunkt wichtig ist auch, daß die so behandelten Seiden mehrere kochende Alkalilösungen standhalten. Es scheint, daß die mit Formaldehyd behandelten Seidenfäden weniger durchlässig für Wasser werden und sich den Zellulosenetzen nähern. Dem widerspricht aber die Widerstandsfähigkeit gegen Alkali, da die Nitro-, Benzoesäure-, Amisensäure und Essigsäureester der Zellulose durch Alkali zerstört werden. Nitrierte Chardonnetseide wird durch Alkali dissoziiert, ihre Widerstandsfähigkeit im feuchten Zustand ist aber der der Viskoseseide vergleichbar. Das gleiche gilt für Zelluloseazetatseide. Berücksichtigt man die hauptsächlichsten Eigenschaften der Formale so sieht man, daß die stenosierte Seide sich vollständig wie die Zelluloseformal verhält. Die Formale können als Oxyester $CH_2{<}^{OR}_{OR}$ angesehen werden; die meisten sind unlöslich im Wasser und werden durch Aetzalkalien und Alkalikarbonate nicht angegriffen. Säuren zersetzen sie unter Trioxymethylen- oder Formaldehyd-Bildung. Diese Reaktion benutzt man um in den behandelten Seiden das Formol nachzuweisen und zu bestimmen. Die stenosierte Viskoseseide verhält sich gleichzeitig wie ein Ester und wie ein Formal.

Beim Färben verhalten sich die behandelten Seiden anders wie die nicht stenosierten. Während die gewöhnliche Viskoseseide genug die meisten der direkten Farbstoffe absorbiert wie die mercerisierte Baumwolle oder die Hydrozellulosen, färbt sich die stenosierte Viskoseseide mit denselben Farbstoffen nur schwer oder überhaupt nicht. Nun sind sie viel heller und oft ungleichmäßig. Es scheint, daß die Farbstoffe an der Oberfläche der Faser abgelagert und daß die Absorption zum großen Teil ausgeschlossen ist. Dies gilt im allgemeinen für alle Zellulosenester, eitrierte Chardonnetseide und Zelluloseazetatseide. Färbe nur schwer oder gar nicht an mit substantiven Farbstoffen. Beschleunigt schlägt vor, die stenosierten Seiden zuerst durch ein Alkalibad zu ziehen und dann mit Natriumhypochlorit zu behandeln, die Widerstandsfähigkeit geht dadurch sicht verloren, die Seide färbt sich aber mit Benzidin- oder Diamin-Farbstoffen deckiert und gleichmäßiger wie. Man kann sogar diazotierte schwarze Farbe erzielen. Schwefelfarbstoffe und speziell Immedial- oder Katigenschwarze geben gleichfalls diese Töne, auch Indanthrenfarben sind anwendbar. Trotz der Vorbehandlung werden die stenosierten Seiden aber zuweilen unregelmäßig angefärbt, ich habe daher die Färbemethoden untersucht, die die besten Resultate bezüglich der Gleichmäßigkeit und Tiefe der Färbung geben. Die besten Resultate erhält man mit Beizenfarbstoffen, Anilinschwarz, den durch aus der Faser gebildeten Farben und Blauholzschwarz. Eine Versuchsreihe wurde noch mit Mischfarbstoffen durchgeführt und gab vorzügliche Resultate. Man läßt die Seide zuerst durch eine Gerbsäurelösung (10 g auf 1 Liter Wasser) gehen und trocknet, dann beizt man in einem Kalialaunbad (10 g pro Liter) und trocknet abermals. Das gebildete Faser wird gewaschen und dann gekocht, bis Siedetemperatur mit dem gewünschten Alizarinfarbstoff gefärbt in Mengen, die je nach der gewünschten Nüance gewählt werden müssen. Durch Beize mit Gerbsäure und Chromsäure oder den anderen ähnlichen Beizen erhält man bei Anwendung der Alizarinfarbstoffe eine reiche Farbenskala von glänzenden und mit dunkelgefärbten Nuancen wurden Alizarinrot, Alizarinblau, Alizarinorange, Granat, Violet, Lila, Indigogrün, Gallapfelviolett, usw. verwendet. Anilinfarben geben gleichfalls glänzende Färbungen auch in hellen Tönen (man beizt mit einem Tannolösungen von 5—10 g im Liter, trocknet und nicht dann durch ein Bad von milchsaurem Antimon, auch dem Spülen färbt man bei 80° C oder bei Siedetemperatur mit dem Anilinfarbstoff in der üblichen bei Baumwolle angewandten Methode). Gute Erfolge wurden erzielt mit Rhodamin, Phthalinen, Fuchsinen, Azarinen, Anilingrün, Anilinblau, Anilinviolett usw. Anilinschwarz gibt auch schöne Färbung mit stenosierter Seide. Die direkt auf der Faser gebildeten Farbstoffe B-Naphthylamin-naphthol oder die Farben der Paranitranilin-Reihe verhalten sich wie bei Baumwolle, die Nuancen sind nicht gleichmäßig, der Glanz wird ohne etwas geschwächt

infolge der auf der Faser sich bildenden Niederschläge. Blauholzschwarz oder analoge Farbstoffe geben vielleicht die besten Resultate mit stenosierter Seide. Man verfährt im allgemeinen wie folgt: Der Blauholzextrakt, das Brasil, das Haematin oder andere analoge Pflanzen-Farbstoffe werden gelöst und verdünnt in einer Lösung von schwefliger Säure, Natriumbisulfit oder Hydrosulfit. Die klare Flüssigkeit wird rasch filtriert und dient als Farbbad. Man tränkt die Seide in diesem Bad und imprägniert sie stark; diese wringt man aus und läßt einige Zeit an der Luft ausgebreitet liegen, bis die Oxydation einsetzt und die Nuance zu entwickeln beginnt. Dann bringt man die Fäden in ein Bad von ammoniakalischem Kupferoxyd oder von leicht mit Ammoniak alkalisch gemachtem Bichromat. Die Farbe entwickelt sich sofort; man drückt diese aus und läßt die Oxydation an der Luft vollenden. Nach 12—24 Stunden wäscht man, zieht durch ein Seifenbad, spült und trocknet. Zur Verstärkung der Schwarzfärbung ist es oft zweckmäßig, zwei Färbungen vorzunehmen. Man zieht zuerst durch eine Hematinlösung, oxydiert an der Luft, entwickelt die Farbe in der ammoniakalischen Kupferlösung, oxydiert an der Luft, wäscht und trocknet. Dann zieht man die Seide abermals durch das Hematinbad und wiederholt die genannten Operationen; zum Schluß wäscht man, behandelt im Seifenbad, spült, wringt aus und trocknet. Die so erhaltene Schwarz ist tief glänzend, auch seifenecht und widerstandsfähig gegen Alkali. Das Verhalten der künstlichen stenosierten Seiden bei der Färbung zeigt, daß man es mit einem wirklichen Zelluloseester zu tun hat und zwar mit einem Formalester, der durch Alkali nicht zersetzt wird. Dies wird durch die mikroskopische Prüfung noch bestätigt.

Das verschiedene mikroskopische Verhalten der gewöhnlichen Viskoseseide und der stenosierten Seide sowie die mikrochemischen Reaktionen dieser Seiden bei Einwirkung von merzerisierter Kalilösung, bei der Reaktion mit in Jodkalium gelöstem Jod, bei der Färbung mit Kurkumarot und bei der Färbung mit Methylenblau sollen hier nur kurz erwähnt werden.

Um die Gegenwart von Formol in das behandelte Faser nachzuweisen, kann man sich der Phloroglucinreaktion bedienen: man behandelt die Fäden mit Aetzkali, wascht, taucht in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, spült, und tränkt dann die Faser mit einer wässrigen, schwach mit Natriumhydroxyd alkalisch gemachten Phloroglucinlösung. Die Gegenwart von freiem Formol zeigt sich durch eine schwache Lachsrosafärbung der Faser. Auch das Phenylhydrazinchlorhydrat kann zum Nachweis des Formols in der Faser dienen. Man behandelt das Gewebe wie vorhin und zieht dann durch eine Lösung von 10 g $C_6H_5NH-NH_2 \cdot HCl$ im Liter; man drückt aus, und bringt auf die mit dem Phenylhydrazinchlorhydrat imprägnierte Faser etwas Natriumnitroprussidlösung und Kalilauge. Blaufärbung deutet auf freies Formol.

Um sicher das gebundene Formol nachzuweisen, habe ich andere analytische Verfahren angewendet. Man verseift das Formaldehyd oder Trioxymethylen, das sich an der Faser im freien Zustand fixiert haben kann, ab, indem man das Gewebe unter Druck in destilliertem Wasser kocht. Man erhält auf diese Weise eine Abtrennung des nichtgebundenen Trioxymethylens. Man wäscht und kann dann in der destillierten Flüssigkeit die oben erwähnten Formolreaktionen ausführen. Die gewaschene Faser wird mit einer Lösung behandelt, die im Liter 50 g Schwefelsäure von 66° Bé enthält, eben etwas Natriumsulfat. Man destilliert dann etwa $^{2}/_{3}$ der Flüssigkeit über; in diesem Zeitpunkt ist die Seide vollständig gelöst und hydrolisiert. Das Destillat muß bei der Behandlung mit Phloroglucin oder Phenylhydrazin die Leuchtrosa oder Blaufärbung geben.

Zur Bestimmung des Formols im Destillat bedient man sich seiner reduzierenden Eigenschaften gegen ammoniakalisches Silbernitrat. Die Silberlösung stellt man her, indem man 10 g $AgNO_3$ in 100 ccm destilliertem Wasser löst, dann löst man 10 g NaOH in 100 ccm Wasser, mischt die beiden Lösungen und fügt einzel Ammoniak hinzu, daß der gebildete Niederschlag sich wieder löst. Man bestimmt das Formol in 100 ccm des mit NH_3 neutralisierten Destillats, indem man 25 ccm der Silberflüssigkeit hinzufügt. Es fällt schwarzes metallisches Silberpulver aus, dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und geglüht. 216 g Silber entsprechen 30 g Formol.

Die nach der Esselmannreaktion behandelten Zellulosen und Kohlehydrate absorbieren verschiedene Mengen Formaldehyd, je nach der Konzentration des Bades und der angewendeten Temperatur. Bei hohen Temperaturen wird die künstliche Seide brüchig und verliert ihre Elastizität. Diesem Uebelstand wurde abgeholfen durch Trocknen bei niedrigerer Temperatur und im Vakuum. Hierbei wird nur das Wasser verdampft. Die absorbierte Formolmenge scheint umso größer zu sein, je stärker die Zellulose hydriert ist. Hydrocellulose und Oxyzellulosen absorbieren mehr und werden sehr hart. Besonders die denitrierte Chardonnetseide wird beträchtlich hart durch die Stenosage. Die Formolabsorption kann in gewissem Maße als Maß des Hydratationsgrades dienen.

Die Formaldehydreaktion mit künstlichen Seiden und Zellulosen bestätigt die Aetherreaktion von Cross und Bevan, d. h. daß diese Kohlehydrate den Alkoholen ähnlich sind. Die Formaldehydwirkung ist ein wichtiger Beitrag zur Chemie der Zellulosen und gestattet es, die Forschungen über die Konstitution der Zellulose fortzusetzen.

Die Fällbäder für die Herstellung von Diskoseseide.

Von Dr. Kurt Beyer, Berlin-Lichterfelde.

Verschiedene Anfragen aus technischen Kreisen über Einzelheiten in der Fabrikation künstlicher Seide aus Viskose ließen es angezeigt erscheinen, in übersichtlicher Form einen wichtigen Teil dieser erst zur großen Interesse habenden Fabrikation, das Fällen der künstlichen Fäden, zusammenzustellen. Die nachfolgenden Angaben stammen zum größten Teil aus der Patentschriftenliteratur, die sonstige Literatur bietet zu dem fraglichen Thema ein sehr wenig. Ich glaube, daß die Zusammenstellung der einzelnen Verfahren nach ihrer zeitlichen Aufeinanderfolge die Uebersichtlichkeit am besten wahrt.

Google

Nr.	Name und Ort	Patente	Detail	Bemerkungen
1	Charles Henry Stearn Westminster	D. R. P. 198411 Kl. 29d vom 18. X. 1898, brit. Pat. 18202/1898, österr. P. 10112, schweiz. P. 18168, amerik. P. 622037	Viskose wird durch ein Bad von Ammoniumsalzen, besonders Chlorammonium von 1,050—1,060 spez. G. gefällt. Der Faden ist nicht dicht, dann rasch angezogen und sofort erneut entspannt und entfernt. Es wird mit kochender Chlorammoniumlösung nachbehandelt, gewaschen, mit Sodalösung gekocht, mit Natriumhypochlorit gebleicht, gewaschen, geölt und entfernt, gespannthalten getrocknet. Es wird zuletzt ein Xanthogenatfaden erzeugt, der in den Zelluloseäthern umgewandelt wird.	Die brit. P. 1021 u. 1022/1904 desselben Erfinders betreffen dasselbe Verfahren für die Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen und für Filme, Blätter usw.
2.	Ch. H. Stearn in Westminster und Fred Trist Woodley in Hunstanton	Brit. P. 2529/1902, amerik. P. 725514	Durch Auszieren oder Behandeln mit schwachen Säuren, Wiederauflösen in Alkali, 1—3tägiges Aufbewahren bei 15—20° C. vorbereitete Viskose wird durch Schwefelsäure von 9%, Salzsäure von etwa 7%, Essigsäure von 40 bis 50%, bei 15—20° C., oder dissoziierbarer Verbindungen wie Aluminiumsulfat oder Chromsulfat gefällt. Die Fällung besteht aus Zellulose.	
3	Vereinigte Kunstseide Fabriken Akt.-Ges. Kelsterbach	Brit. P. 17303/1903, dazu P. 3441171, amerik. P. 724010	Der mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure, z. B. einem Bade von 10% Schwefelsäure und 90% Wasser gefällte Faden wird durch Sulfhydrate, Sulfide oder Sulfide von ausgeschiedenem Schwefel befreit.	Die Angaben der Patentschriften lassen schließen, daß ein Zellulosehydratfaden entsteht.
4	Ch. H. Stearn Westminster	Brit. P. 7028/1903, franz. P. 336 764, amerik. P. 71477d	Viskose von der Formel $C_6H_{10}O_5CS_2Na$, die durch 7 Tage langes Stehen von Viskose mit Natronlauge bei 16,8° C. erhalten wird, wird durch Neutralisieren der Alkalis mittels z. B. Ammoniumsulfats gelatiniert gefällt, die Fällung wird zur Zersetzung der Viskose erhitzt und schließlich 1 Stunde mit Dampf von etwa 100° C. behandelt. Danach wird gewaschen und zur Erzeugung von Garn unter Spannung getrocknet.	
5	Fürst Guido Henckel von Donnersmarck in Neudorf O.-Schl.	D. R. P. 132743 Kl. 29b vom 7. VII. 1900, österr. P. 14184, franz. P. 334418, brit. P. 14884/1903 (Ch. H. Stearn und Ch. Fred Topham)	Die aus einem Ammoniumsalzbade kommenden Fäden läßt man vor dem Verspinnen die Lösung einer Metallsalzes durchlaufen, welches mit Alkalisulfiden oder Hydrosulfiden unter Bildung einer unlöslichen Sulfids reagiert, z. B. eine 10%ige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder von Zink- oder Mangansalzen. Der auf den Fäden gefällte Metallsulfid verhindert das Zusammenkleben der Fäden, es wird nachträglich durch verdünnte Säure entfernt.	
6.	Dasselbe	D. R. P. 153017 Kl. 29b vom 20. I. 1901, Zus. z. D. R. P. 127433 vom 4. VII. 1903	Das unentstehende Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man das Metallsalz direkt dem Ammoniumsalzbade zusetzt.	
7	Dr. Max Müller in Aldamm	D. R. P. 187911 Kl. 29d vom 9. V. 1906, österr. P. 31478, schweiz. P. 37306, brit. P. 10094/1901, franz. P. 346776, amerik. P. 836454	Verdünnte Schwefelsäure wirkt in der Kälte langsam, in der Wärme unter schädlicher Gasentwicklung. Auch konzentrierte Schwefelsäure ist ungeeignet. Brauchbar ist verdünnte Schwefelsäure, deren Verdünnungswasser durch Salzzusatz unschädlich gemacht ist, z. B. ein Bad aus 40 kg Natriumsulfat in 60 kg Wasser, dem 7 kg Schwefelsäure von 66° B. zugefügt sind. Der Faden besteht aus Zellulosehydrat.	
8.	Ch. A. Bruel in Lansdowne	Amerik. P. 742980 vom 21. VI. 1904	Fällbad aus Holzgeist, Essigsäure und Natriumacetat; die völlige Umwandlung der Viskose wird bewirkt durch Holzgeist und Eisessig.	
9.	Dasselbe	Amerik. P. 798147 vom 22. VIII. 1904	Als Fällbad dient Natrium- oder Ammoniumsulfat, zusammen mit Ammoniumsulfat. Die Umwandlung in Zellulosehydrat geschieht durch Ammoniumsulfat.	
10. 11	Dasselbe	Amerik. P. 804140 und 804141 vom 26. XII. 1904	Fällbad aus Ammoniumsulfat und Natriumsulfit.	
12.	S. Pirsenne	Franz. P. 357484, brit. P. 16543/1903, österr. P. 29035	Als Fällmittel dienen Salze organischer Basen, z. B. von Anilin, Naphthylamin, Pyridin.	
13.	Ch. N. Wells in Lansdowne	Amerik. P. 810104 vom 27. III. 1906	Fällbad aus gesättigter Natriumsulfitlösung mit 10% am Gewicht gesättigter Ammoniumsulfat- oder Kochsalzlösung.	
14.	Dasselbe	Amerik. P. 844823 vom 4. IV. 1907	Gesättigte Sulfitlösung wird bei 60° C. angewendet und die Fäden werden gedämpft. Die Hitze zersetzt die Viskose und die schweflige Säure neutralisiert die Alkali.	
15.	Société française de la Viscose	Franz. P. 351479, brit. P. 8149/1904	Ein Verkleben der Viskose beim Verspinnen wird dadurch verhindert, daß der Viskose Kalium- oder Natriumsilikat oder -aluminat oder ein anorganisches kolloidales Oxyd zugesetzt wird, welches mit den schwefelhaltigen Nebenprodukten kein in Alkalien unlösliches Sulfid liefert. Die Zusammensetzung des Fällbades scheint ist nicht angegeben.	
16.	Ch. A. Bruel, Lansdowne	Amerik. P. 863793 vom 24. VIII. 1907	Alkalische Viskoselösung wird durch Natriumsulfitlösung gefällt und der Xanthogenatfaden durch längere Behandlung mit Natriumsulfit in den Zellulosefaden übergeführt.	
17	Dasselbe	Amerik. P. 890710 vom 31. VIII. 1908	In Alkali gelöste und durch Säure neutralisierte Viskose wird durch ein Koagulationsbad(?) in Form eines Xanthatfadens gefällt, der aufgespulte Faden wird durch längeres Behandeln mit Sulfit in einen Zellulosefaden übergeführt.	
18.	S. Courtauld & Co., Ltd. London und L. P. Wilson, Coventry	Brit. P. 21406/1907	Mineralsäure oder ein Gemisch von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure) mit oder ohne Salz oder Salze mit Dextrose oder anderen Zuckern als Fällbad.	
19	Vereinigte Kunstseide Fabriken Akt.-Ges. in Kelsterbach	D. R. P. 207023 Kl. 29b vom 23. IV. 1907, österr. P. 47137, brit. P. 8714/1908, franz. P. 389254	Viskose, die mit Aluminium- oder Chromsalzen behandelt ist, wird nach dem Lösen in Natronlauge durch Mineralsäuren gefällt.	

Digitized by Google

Lfd.	Name und Ort	Patente	Inhalt	Bemerkungen
20	Vereinigte Chemische Fabriken A.-G. Elberfeld	DR. P. 249 846 Kl. 29b, 26. IX. 1908, brit. P. 6595/1908 (Cornelius & Wilson), schweiz. P. 66016 (Wesson), franz. P. 394 586 (Société Lang & in Vienne), Amer. P. 6 0556 (Wilson)	Als Pelbad wird eine Lösung von Säure mit Salzen (Ammonium- oder Magnesiumsulfat) und organischen Stoffen (Glykose, mehrwertige Alkohole, Fettsäuren) angewendet. Die organische Substanz soll die Oxydation des Schwefelwasserstoffs verhindern.	
21	Pirni Pietro	Franz. P. 400677	Verdünnte Säuren mit einer nicht kristallisierenden organischen Verbindung dienen als Füllmittel	
22	A. Pellmann	Franz. P. 464868, brit. P. 10732/1914	Unter Zusatz von Glycerin, Glykose oder anderen Stoffen mit dikhotischen Punktionen hergestellte Viskose wird durch sehr feine Öffnungen in Schwefelsäure von 20° B. gepreßt	
23	S. Cummins u. S. E. Napper	Brit. P. 6867/11, Amer. P. 434501	Fällbad aus Schwefelsäure, Glykose, Natrium- und Ammoniumsulfat und einer geringen Menge Zinksalz.	
24.	J. C. Hummel Amsterdam	D.K.P. 237766 Kl. 29b, 19. VIII. 1910, franz. P. 432690	Viskose wird durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, die mit Benzol überschichtet ist. Man überläßt die Fäden einige Zeit sich selbst, wodurch sie vollständig hart werden, ohne daß die Einzelfäden miteinander kleben. Dann wird die Oberfläche durch z. B. Benzol oder Sodalösung entfernt.	
25.	J. E. Arnaudin-Cazeneuve Thaon bei Vesoul	Franz. P. 434 581, brit. P. 26665/1911	Fällbad aus löslichen Thiosulfaten.	
26	O. Balzer	Franz. P. 438 590	Zur Fällung dient Natriumbisulfitlösung bei etwa 60°. Das Bad kann Natriumsulfat enthalten, aber keine Säure. Zur Nachbehandlung dient dasselbe Bad bei gewöhnlicher Temperatur, oder ein Bad aus Schwefelsäure oder Salzsäure.	
27	Dansilen	Zus. 15413 z. Franz. P. 436590	Als erstes Bad dient ein belebtes Sulfid, mit welchem ein Bad aus einer von Schwefelsäure verschiedenen Säure folgt.	
28.	Vereinigte Kunstseide-Fabriken Akt.-Ges. in Kelsterbach	Franz. P. 438 110	Ameisensäure mittlerer Konzentration mischt zusammen mit Salzen (für Zellulosehydrat). Es wird z. B. gesättigte Salzlösung mit 60 ml Ameisensäure des Handels versetzt, daß das Bad im Liter 200 g HCO_2H enthält.	
29	Dansilen	Franz. P. 442621	Gesättigte Salzlösung mit 1—6% Schwefelsäure gibt einen Xanthogenatfaden, der durch Erhitzen oder Behandeln mit Sulfhydrat oder Kochsalz in den Zellulosehydratfaden verwandelt wird.	
30	A. K. Simonsen		Ein Gemisch von Alkohol mit Schwefelsäure, das 10% Säure enthält, dient als Pelbad.	Vgl. Revue générale des matières colorantes, 1. VII. 1912, Seite 186.

Papierstoff- oder Zellstoffgarne.

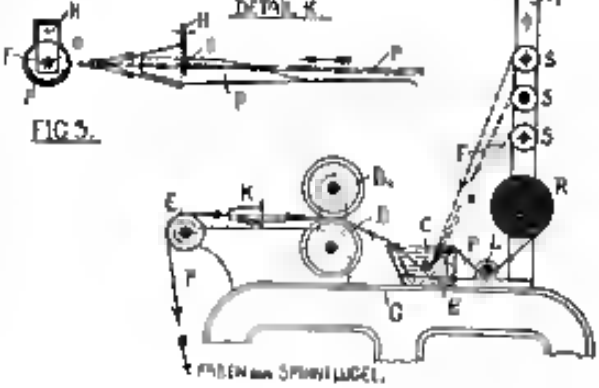
Von Josef Spennrath, Fachschullehrer

(Fortsetzung.)

Außer auf diesem normalen Wege bemühte man sich auch schlechtere oder besondere Sorten von Rohmaterialien der Bekleidungsindustrie und kam da auf verschiedene Gedanken.

Pini Zanetti aus Catania (Italien) hat schon vor Clavinz schon dünne Seidenpapiere in 2—3 mm breite Streifen geschnitten und dieselben direkt trocken zu feinen Garnen gedreht. Diese Gespinste finden hier bei Erzeugung von Wachszündhölzchen, Glühstrümpfen usw. Verwendung. Ebenso wurden schon in dieser Zeit verschiedene Materialien unter Nitrierung dem Gebrauche zugeführt. — Friedrich Flechbach in Wiesbaden[1]) erzeugt Papierfäden, die er nachträglich metallisiert oder präpariert und welche als Ersatzstoffe für Gold- und Metallfäden in Kette und Schuß dienen sollen. Sie werden ohne Drehung benützt. Statt solchen Fäden dürfte sich das neue Bayko-Garn (besprochen in Nr. 6, Jahrgang 1912, unserer Zeitschrift) der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld, besser eignen (Baumwollgarn erhält durch Behandlung mit Zinkhydroxyazetatlösungen metallähnlichen Charakter. Es ist äußerst wetterbeständig.)

Ein wesentlich anderer Versuch ist Garn aus Papierstreifen mit einer Textilseelenseele zu erzeugen. Für diesen Fall sind schon einige Patente vorgeschlagen und praktisch ausgeführt worden. Ich greife davon die wenig bekannte und neuere Erfindung der Société anonyme des cordelles tissées-coagulées in Allortville (Frankreich) heraus, deren Erkleinung die Figur 3 ergänzt. Von den auf der Spulengarn A befindlichen Spulen S mit Textilmaterial F (Wolle, Hanf u. dgl. m.) erhalten mehrere, hier zum Beispiel 3, in eine Papierhaudspule R zugeführt. Die



[1]) Friedrich Flechbach, ab 1898, Verfahren zur Herstellung verwebbarer und verstrickbarer Papierfäden.

Digitized by Google

Faden werden entweder einem Glasführungsstabe C in der Aufeinanderfolge B zugeführt (letztere kann auch die bekannten Zugabeschiffchen hingemacht erhalten) und im weiteren Verlaufe von den Walzenpaaren D und D_1 welche zwecks Wasserabsaugung mit Filz überzogen sind, eingezogen und dem Vereinigungskonus übermittelt. Hiebei ist eine die untere Walze (D) angetrieben und zwar mittels auswechselbarer Getriebe wegen verschiedenen Geschwindigkeitsänderungen. Wie aus dem Detail K zu ersehen ist, stellt sich im Behälterinnern das Papierbeet P allmählich immer mehr und mehr zusammen und hält die inneren Fäden drehend mit. Damit die Füllfaden F genau in der Mitte verbleiben, müssen dieselben vor Eintritt in den Konus eine Oeffnung O der Platte H passieren. Die Oese O ist für verschiedene Stärken auswechselbar. Das so gedrehte, sagen wir wandet Vorgarn, bedarf einmalig nur einer Art Zudrehung, wenn mit Zuhilfenahme der schon mehrfach zitierten Flügelspinneinrichtungen geschieht. Die weiteren Maschinenteile sind spezialisiert und ähnlich dem Flachspinnstuhl gehalten. G ist die vertikale Gestellwand.

Zum Schlusse dieser Beispiele führe ich noch ein Verfahren an, das zur Herstellung von haltbaren, stärkeren Papiergarnen aus niederwertigen Papiersorten, wie Packpapier etc. dienen soll. Einzuwenden wäre, daß die praktische Erfahrung lehrt, daß schlechte Papiersorten leicht brüchig werden und dann ein minderes Produkt geben, also diese Erzeugnisse schon im verbinden oder auf einseitige und geringe Verwendung

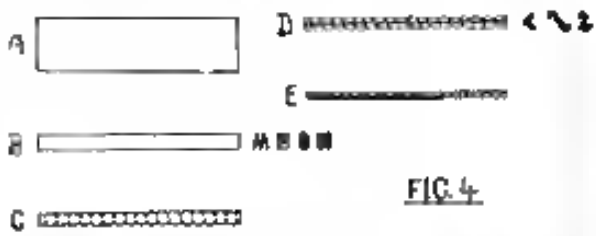


FIG. 4

rechnen können. Die Erfinder Cohel und Roewode bezeichnen das Garn als für Packleinwand, Schuß für Teppiche usw. gut brauchbar und betonen die natürliche Billigkeit gegenüber Jute und Abfallgarn. Der vorgeschlagene Vorgang beginnt zuerst die Erzeugung von Vorgarn, welches sodann allein oder mit irgend einem Füllstoff versehen, pfannzieht oder mercerisiert, Hernach verspunnen wird. Hiezu die Figur 4 mit den Phasen A—E. Man schneidet vorerst das Rollenpapier in schmale Streifen nach Art 4A und überzieht diese vorteilhaft mit einem Klebstoff. Diese Streifen werden sodann gefaltet (doubliert), was in der Querschnittsfigur 4B vorschreibungsmäßig zeigen, und hierauf nach Zeichnung 4C an den Längsrändern wellenförmig eingeriffelt. Man erreicht dadurch größere Spinnfähigkeit und Geschmeidigkeit des Papierbandes. Weiters folgt eine Einbiegung und Eindrehung in die Längsrichtung, damit Elastizität erzeugt wird und beim Spinnen das Reißen hintangehalten werden. Vorrichtlich ist das Resultat mit der Skizze 4D und den 3 Querschnitten der einzelnen Längseinbiegungen ersichtlich machen. — Detail E verbildlicht einen fertigen Faden. Zum Halten, Rifflen und Endstücken wurden geeignete Walzeneinrichtungen benutzt (siehe Details II und III bei der Figur 3). Am besten wird diese Vorarbeit gesondert durchgeführt.

Wie eingangs erwähnt, kann jetzt das Vorgarn für sich versponnen werden. Verlangt man auch dem 2 Fäden stärkere Ware, so ist die Vorarbeit folgende: auf dem mit Klebstoff bestrichenen Papierbande (4A) wird das sortierte Füllungsmaterial aufgelegt oder aufgestreut und nahm der weiteren Behandlung wie in der Phase 4B bis 4E zugeführt. Effektuell wirkt es dann, wenn die Anfänge so erfolgte, daß nach dem nunschonenen Legen, die Zwischenmaterialien nach außen liegend den Faden umhüllen. Benützbar sind nun die textilen Produkte Wollabfälle, Fadenenden der Webereien, schwer versponnbare Tierhaare, Abfälle der Appretur (Scheren und Rauhmaschinen) etc. von den pflanzlichen Fasern z. B. Baumwollabfälle, Baumwolle-Fadenenden, Flachs- und Hanfabfälle, Werg, Schur und Rauhhaare, Holzfasern, Torf, Stroh usw. von den mineralischen Stoffen endlich Asbestfasern, Zement u. dgl. Wie an anderer und dem letzter Stoffe diese dünkten Vorspinnen schwer möglich ist, die große Verlustes ergeben möchten oder im günstigsten Falle auch für äußerst starke Garne zulässig sind. Es ist allerdings zu befürchten, daß das aufgetragene Material nach leicht abschaben wird, besonders an den Kantenstellen, wie auch bereits bei der Drahtgebung durch ungleich aufgetragene Stellen zeigen und ein schönes Aussehen hervorzulegen dürfte. Wir werden noch zu einer günstigeren Lösung kommen. Ersparnis ist auch zu erzielen, wenn verschiedene Papierstreifen übereinander gelegt und gefaltet werden, wobei darauf zu achten ist, daß bei der Zudrehung die Papierstreifen besserer Qualität nach außen zu liegen kommen.

Unter dem gleichen Abschnitte gehören noch die Versuche der Leinwaber mit seinen Patenten einzelne und die der Kürze halber hier nur summarisch angeführt sind.[1]) Sie wurden von der Aldammer Patentspinnerei angekauft. Er hat übrigens auch noch andere Verbesserungen erfunden.

Zur selben Zeit, wo diese Versuche einsetzten, war auch ein zweiter Hauptsinhaber gleichlaufend im Ansehen, welcher von dem Grundgedanken ausging, nicht einfach irgend Papier zu verwenden, sondern den Papierstoff, der denn auf die bekannten Papierbahn oder auf dem Papierspinnerei bei mehrmaligen Stoffen gewirkt wird, zu benutzen, letztere wurden von der Papiermaschine weg auf Rollen gewickelt. Das Vorspinnen kann dann ähnlich wie erwähnt vorgeführt werden. Benützt man den in Flottform erhältlichen Halbstoff, so wird derselbe vorerst aufgewecht, sodann auf Holländern behandelt und weiters gleich dem vorstehenden Papierstoff verarbeitet. Die anfänglichen Schwierigkeiten wie die Teilung der breiigen Masse sind heute glücklich überwunden und sind die gewonnenen Papierstoffen verhältnismäßig gleich, somit auch der Faden gleichmäßig. Dieser Fabrikationszweig bringt genaue Kenntnis der Papiererzeugung und wird besonders dort wo die Papiererzeugung und Spinnerei getrennt betrieben werden auf einer leichter erreichbaren günstigen Erfolg hinweisen. Man glaubte so billiger zu arbeiten, da doch ein Arbeitsprozeß so die andern übergreift, es ergab jedoch die Praxis, daß in der Hauptsache das Gegenteil der Fall ist und wird daher wo nur möglich zu ersten Methode — der bei trockenem Scheiden — gegriffen. Uebelstände sind, daß durch die leichte Teilung leichter Ungleichheiten vorkommen, daß mehr Ausschuß ergibt und daß die Austrocknung der Papierrollen manchmal unkommt. Trockene Streifen bekommen nun gutes Ausspinnen, weshalb sie in den Papierzeugholländer zurückgewiesen werden müssen. Man hebt die Rollen deshalb in feuchten Räumen auf oder hält sie für kurze Zeit (über Sonntag) in leichte

[1]) Lattenwebe ab 1901. Verfahren zur Herstellung spinnbarer Bänder mit kurzen Fasern.

Dieselbe ab 1901. Fadenführer für Spinnmaschinen zum Vorspinnen von Faserbändchen für kurze Fasern.

Derselbe ab 1903. Vorrichtung zum Aufführen von nebeneinander liegenden aus beliebigen gut bestehenden Bändern oder Streifen.

Derselbe, ab 1903. Vorrichtung zum Zerschneiden von Papier- und Stoffbahnen mittels Schneidscheiben. Sie wurde besonders Abziehen der Streifen Zwischenlagen aus weichem elastischen Material beigegeben haben usw.

Digitized by Google

Decken ein. Alles das kann man natürlich nicht in Paragrafe gliedern und vorschreiben, wenn man so und sowie investiert, wird ein solcher und solcher Erfolg bei dieser und jener Einzelheit zu gewärtigen sein; höchstens kann man durch anleitende Beispiele eine Anweisung klarlegen. Von den vielen 8—10 Jahren als mustergültig vorgerechneten Aufstellungen sind mir einige bekannt, welche vollständig versagten, während andere, denen ein Mißerfolg vorgerechnet wurde, mir mehr Glück weiterarbeiten. Das ist natürlich örtlich und von den Umständen abhängig. Immerhin kann man daraus schließen, daß diese Industrie lebensfähig ist. Ich werde beim Schlußkapitel die verschiedenen Möglichkeiten besprechen und versuchen, ein unparteiisches Uebersichtsfeld anzuführen.

Zur Besprechung des eigentlichen Verfahrens übergehend, verweise ich nochmals auf das Werk von Prof. E. Pfuhl, welches gerade bezüglich dieser Erzeugungsweise ausschöpfend berichtet. Ich will in dem Folgenden nur das Wichtigste anführen und möglichste Kürzung vornehmen. — Nach Dr. Karl Kullner in Hellein[1]) wird die Rundung durch ein Freiterwerk entweder nach Bildung der Faserbreitreifen auf dem Siebe oder nach dem Verlassen desselben angestrebt. Die Teilung des Breies, welche nicht garantiert wurde, erfolgt durch eine Art Sieb, das in die Bratenrichtung streifenweise überdeckt ist. Den abfließenden Wasser führt die Faserchen mit sich, wodurch letztere bandartig über den gelochten Ablaufstreifen angeordnet werden. — Ein Jahr später wurde ein Patent von Gustav Türk in Bad-Gastein[1]) angemeldet, welches für nachstehenden Vorgang gilt. Das vorbereitete Ganzzeug wird nach entsprechender Zuführung auf einen Streifenauch Zylinder in 3—10 mm breiten Streifen, an den Lochstellen abgesendet. Mit dem Zylinder rotierend werden die Streifen aber von einem endlosen Filztuche aufgenommen und durch eine Walzenpresse vom Wasser möglichst befreit. Sie werden von hier in gewisser Zahl je einem Nitscheinenge behufs Rundung übergeben. Die Nitschelhosen bestehen aus Gummi und erhalten die bekannte Würgelbewegung. Nach der Nitschelung werden die gerundeten Vorgarnleiden in Kannen abgeleitet. Bezüglich der Kannen möchte ich erwähnen, daß sich solche aus Vulkan-Fibre am besten eignen, wenn sie auch die teuersten sind. Pappekannen sind nicht sehr dauerhaft und solche aus Blech nibeltun bei unvermutigem Anschlagen an leicht Büge, um denen dann das Vorgarn bei der Herausnahme hängen bleibt.

Vorerst wird nun das Vorgarn auf Holzwalzen, sog. Spulen ähnlich wie bei der Streichgarnspinnerei durch hin- und herbewegte Fadenführer in Kreuzwindungen aufgewickelt. Diese Spulen werden sodann einer Maschine zwecks Endrahtgebung vorgelegt. Die Konstruktion der letzteren ist wieder die einer Zwirnmaschine gleich, doch wird allein Ringdrosselung angewendet, da die Flügeldrehung für dieses leichtweiche Vorgarn unverwendbar ist.

Bei einer Breite von 1½ m können ungefähr 80 Bänder erzeugt werden. Stärkere Faden werden durch dickeren Brei, durch Auswechslung der Teilzylinder oder durch Zwirnung erzeugt. Die Bauart Zylinderzwirnmaschinen konnte gegenüber den Langsiebmaschinen nicht recht aufkommen, da letztere ungefähr 5mal soviel leisten. Erwähnt sei an dieser Stelle noch das Patent von Rudolf Kraus, jun.,[3]) welches Spulen in Schlauchkopfform behandelt und auch dessen Versuch statt Nitschelzeuge Trichter zu verwenden. Die letzte patentierte Neuerung[2]) bot wohl Anregung, doch keine nennenswerten praktischen Erfolge.

Von einem weiteren Gesichtspunkte betrachtet erscheinen die Einrichtungen nach Rudolf Kraus, jun., Golzern-Grimma (welcher auch Teilnehmer am Patente des Sohnes ist) besonders anerkennenswert. Er nennt seine Erzeugnisse „Silvalin", welche Bezeichnung von Silva = Wald hergeleitet ist. Allgemein angeführt ist der Vorgang so eingehalten, daß das Ganzzeug als volles Stoffbahn auf die Langsiebmaschinen kommt und dort in mehr als hundert feiner Streifen getrennt wird. Nach der Wasserabpressung wird soviel Dampf zur Tränkung eingeleitet, daß die Streifen noch gerade die für das Spinnen notwendige Feuchte besitzt. Endlich erfolgt die Aufwicklung auf Holzwalzen zu Sammelrollen. Nach dem Herausziehen der Spule teilt man die Papierrolle in entsprechend kleinere Teile, welche hierauf der Papierspinnmaschine zugeteilt werden. Als Konstruktion ist eine Ringspinnmaschine zu wählen. Vorteile: größere Produktion, Wegfall der Nitschelung und Kannen. Als Detail-Neuheiten wären anzugeben: 1. Das Hauptpatent bezieht die Sammelrollen auch die Aufwickelung unter Druck nebeneinander vor, während das I. Zusatzpatent die Erweiterung bringt, daß die Aufwicklung der Florbahn auch ohne vorherige Teilung geschehen kann, beziehungsweise das weitere II. Zusatzpatent noch dahin leitet, daß ein Anfeuchten des Florbandes im nassen Zustande schon genügt, um später beim Abziehen die Teilung zu verursachen. Dies ist ein wesentlicher Vorteil, welcher den Uebelstand der Ungleichheit aufs mindeste herabdrückt. 2. Der Rollapparat als Aufwickelvorrichtung für feuchte Streifen. Von der Trockentrommel werden die noch teilweise feuchten Streifen durch einen vereinigenden Zaleuf gezogen und über eine Wickeltrommel zugeführt. Wie bei den direkten Friktionsspulenmaschinen liegen auf der letzteren Trommel die Holzspulen auf und werden durch Reibung mitgenommen. Auch dem Umstand ist hier berücksichtigt, durch eine stellbare schrägenstehende Bahn den Andruck der Spulen regeln zu können, um dieselben mehr oder weniger fest zu bewickeln. Ebenso wurde bedacht, daß die Spule längs einer horizontalanstehenden Bahn auswechseln kann, die gleichfalls verstellbar ist. Letztgenannte hat am Ende eine Verzahnung, fällt in dieselben die Spule, so wird sie außer Bereich der Friktionstrommel gebracht und bleibt stehen (Abstellung bei voller Spule). 3. Der Faserchenzieher bezweckt durch Wasserzuleitung, seitens angeordneter Kanäle oder Röhrchen, bis zum halbentwässerten Papierstoffbrei eine Bandrinnung hervorzurufen. Der Druck ist bei dieser Anwendung gering, auch werden die Furchen geradlinig. Die verbleibenden verbindenden Faserchen trennen sich selbst beim Abwickeln. Das eingeleitete Wasser wird sofort wieder abgesengt. 4. Es ist eine Lieferverrichtung für die von Sammelrollen, von Spulen oder aus Kannen abgezogene feuchte Bändchen vorgesehen. 5. Für das Drahtgeben wird eine eigene Ringzwirnmaschinen Bauart vorgeschlagen, welche es erlaubt, Schlauchkopfe zu erzeugen, die einzeln abnehmbar sind. Letztere Maschine ist ratsam nur einseitig zu benutzen, um eine bessere Uebersicht über die Sammelrollen zu erhalten und gestattet nach Fertigdrehung seitens des Ringes ein direktes Aufwickeln auf die Spindel oder auf eine Hülse, die später herausgenommen wird. Das so erhaltene Schlauchkopfe können bekanntlich ohne Umspulen verwebt werden. Auch die weiteren Details sind der Eigenart der Papiergarne angepaßt. Für die Kettgarne sind gewöhnliche Bauryppen verwendet und werden die so erzeugten gebräuchlichen

[1]) Dr. Karl Kullner, ab 1891. Verfahren zur Herstellung von Vorgarn aus kurzen Fasern, insbesondere aus Papierstoff.

[1]) Gustav Türk, ab 1892. Verfahren zur Herstellung von Vorgespinst aus Papierstoff.

[3]) Rudolf Kraus jun., ab 1901. Metallsieb für Papiermaschinen zur Herstellung schmaler profilierter Bänder und Schläuche aus Papierstoff, Zellstoff, Seiden, Asbest u. dgl. Fasern. — Hiezu ist auch ein Zusatzpatent begeben worden.

[2]) Rudolf Kraus, jun., Vorrichtung zum Runden und Verdichten von schmalen Stoffstreifen aus kurzen Fasern und Bandrichtern.

Digitized by Google

Kötzer nach dem Trocknen gehaspelt oder auf Kettgarnspulen umgespult (Für das Schären oder Scheren).

Die Trocknung der Kopse oder Kötzer kann auf gewöhnlichen Trockenhürden geschehen. Auf diesen werden die ersteren unbeschädigt und muß Vorsorge getroffen werden, daß durch Heizkörper die Luft ständig warm gehalten wird und überdies ein ventilierender Abzug für die feuchte Luft, womöglich oben, eingebaut ist. Die in anderen Industrien gebräuchlichen Schnelltrockenapparate wären hier gleichfalls am Platze und unbedingt den vorgenannten wegen der Produktionsmöglichkeit vorzuziehen. Von den vielseitigen Konstruktionen, mögen sie nach dem Gegenstrom-Prinzip (das Trockengut wird entgegen dem warmen Luftstrom geführt) oder Gleichstrom (das Trockengut wird in der Richtung des Warmstromes bewegt) oder gar nach einer Kombination beider gebaut sein, wird eine Wahl leicht getroffen werden können, wenn man das Produktionsverhältnis und den Preis im Kalkül zieht. Die für manche Textilmaterialien zum Beispiel für Wolle neu geltenden Verschlichtungsregeln brauchen hier wegen der indifferenten Eigenschaften nicht berücksichtigt werden.

Bisher waren die Papiergewebe fast ausschließlich reines Papier aus Holzstoff, Zellulose u. dgl. m., die je nach der Qualität entsprechende Festigkeit hatten. Sie haben im allgemeinen keine große Geschmeidigkeit und decken sich dann beim Verweben ungleichartig, so daß die Ware ungleich dicht erscheint. Man behilft sich häufig so, daß man ein Fadensystem, sei es Kette oder Schuß, eine einer Textilfaser wählt. Einen guten Effekt ergibt die Methode nach Emil Clemenz in Aderf., welcher das Papier mit dem Vließ oder dem Flore aus Textilfasern vollständig vereinigt. Von einer Auftragung von Textilien auf fertigen Papier wurde schon gesprochen. Ebenso ist die Erzeugung von Verbandwatte bekannt, wo die Wattesschichte mit der Papierbahn verbunden oder zwischen zwei Papierbahnen eingeschlossen ist. So dicke Schichten sind aber für das Verspinnen ungeeignet. Clemenz begründet sein Patent in der Tatsache, daß er auf der Papiermaschine und vor dem Anfange des Papiermaschinensiebes die innige Vermischung einsetzen läßt. Ebenso kann die Vereinigung beider Teile später erfolgen, aber immer vor den Trockenzylindern. Verbindet man das Vließ mit der fertigen Papierbahn (siehe Verfahren Cuhel und Rezvinde) so muß Papier und Flor erst befeuchtet, eventuell unter Leimung präpariert werden. Die Vereinigung wird aber nie so innig sein und auch für das Verspinnen immer ungeeignet zeigen. Als Zugabematerialien kann man Baumwolle, Wolle, Leinen, Jute etc. nehmen und wird das Garnpapier demgemäß später eine bedeutend höhere Festigkeit und Elastizität aufweisen. Auch wird beachtet werden müssen, daß beim Drahtgehen die Zuführung so geregelt wird, daß sich die Textilfasern mehr enden zeigen, damit der Faden ein textilähnliches Gepräge bekommt. Wenn auch mit dem Vließe bessere Materialien benützt werden, so wird immerhin gegen reine Textilstoffe eine bedeutendere Verbilligung sich zeigen. Auch spricht der Umstand noch mit, daß diese Vermischung eben deshalb Absatz findet, da die Möglichkeit geboten wird, auch feinere Garne in dieser Gattung erzeugen zu können.

Die Ausrüstung. Ja nachdem nur Zellstoff benützt ist oder auch andere Textilfasern beigemischt werden, kann man einen verschiedenen Effekt erzielen und Eigenschaften werden beziehungsweise hervortreten lassen.

Das Färben und Bleichen erfolgt am besten im Rohmateriale und wird ähnlich wie beim Papier im Holländer vor der Streichfertigung vorgenommen. Kleinere Partien färbt und bleicht man auch im Strähne oder Kopse usw., besonders bei schönen hervortretenden Farben gibt man auf der Papiermaschine (Holländer) den Grundton und im Strähne beziehungsweise der Kopsform die Hauptfarbe. Echte teure Farben werden beim Ausfärben mit fertigem Garne wegen der geringeren Aufnahmefähigkeit billiger kommen und daher die Mehrarbeit vollauf ersetzen. Ebenso wird ein Imprägnieren hier angebracht sein. Soll ein Garn ausgerüstet werden, das ein fertiges Papiergewebe gedreht wurde, so erfolgt dies am geeignetsten in einem Behälter vor dem Zulauf zur Spinnvorrichtung. (Siehe Figuren 1, 2 und 3.) Durch Aufbürsten mit Paraffin und Glätten wird eine Art Papiergewebegarn erzeugt, welches sich durch hohen Glanz auszeichnet. Diese Lustriermethode wird von den Spinnereien als besonderes Geheimnis bewahrt.

Papiergarngewebe, auch solche mit einem Baumwolle-System (Kette), zeigen, wenn sie selbst erst nach der Auswebung bedruckt wurden, ein klares, schönes Oberflächenbild.

(Schluß folgt.)

Die Verfahren zur Behandlung des Holzes mit Chemikalien zum Zwecke gegen die verschiedensten Einflüsse beständige Produkte zu erzeugen

Tabellarische Uebersicht der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Hahn. (Fortsetzung).

b) Die Verwendung organischer Verbindungen u. dgl. (Kreosot, Teer, Harzöl usw.)

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
607/1906	Hänsel F. H. G.	Zwecks Wasserdichtmachung behandelt man das Holz mit Kolofonium im Gemisch mit Kreosot oder einem anderen geeigneten Fett unter Druck.
6700/1906	Simon R. W.	Das Holz wird zwischen Walzen gepreßt, unter Druck geformt und sodann mit Harz, Tran, Fuch, bituminösen Substanzen oder Gummi gutem in Öl oder dgl. oder Mischungen der genannten Stoffe und einem Farbstoff oder endlich mit Gummilösungen oder anderen auf wundertätend wirkenden Substanzen behandelt. Eventuell wird es noch der Einwirkung eines Gummibades, Kupfer-, Zink-, Arsen-, Blei- oder Antimonsalzes aussetzen.
Deutsche Patente		
1006/1907	Richardson, T. und Hirwell, E. J. J.	Zum Konservieren der Hölzer wird mit bei der Holzdestillation gewonnenen d. h. aus dem dabei resultierenden Teer destillierten „dead oil" behandelt.
2000/1907	Dubouni F. A. F.	Die bei der Destillation von Kohle, Holz, Schiefer oder dgl. entstehenden und er. mit Alkali oder Salpetersäure behandelten Produkte werden nach der Destillation mit Alkali oder Kalk und Schwefelsäure behandelt, um Carbolsäure zu geben — Holzkonservierungsmittel.
3000/1868	Dunnett, E.	Das Holz wird mit Kreosot behandelt.
1000/1909	Armstrong, J.	Vor der Behandlung mit Kreosot oder einem anderen Konservierungsmittel läßt man zwecks Porenöffnung und Trocknung Dampf auf das Holz einwirken.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Patente		
2961/1882	Newton W. E.	Schwerer Kohlenteerölrückstand oder Gummi, Tran, Naphtha, Bitumen, Asphalt, Harz, Gummi u. dgl. unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur Holzkonservierung
2912/1882	Akholt, W	Das Holz wird zum Zwecke, einen Teil des Harzes auf seine Oberfläche zu bringen, eventuell durch Dampf erhitzt.
943/1900	Lillie Sis J. S.	Um Holz wasserundurchlässig zu machen, behandelt man es mit Bitumen, Teer, Öl oder sonstigen Flüssigkeiten
30/1902	Standonen, J.	Um Holz undurchlässig zu machen, behandelt man es mit Wachs, Paraffin, Stearin u. dgl.
2006/1903	Spencer G.	Zur Holzkonservierung wird eine Lösung von Harz, Lack oder Gummi in Benzol oder raffiniertem Öl oder Kaliumsulfat und Naphthalin, Benzol, Bitumen, Holzteer, Rohöl u. dgl. in Alkohol verwendet. Eventuell wird eine Kochsalz- oder Gerbstoffbehandlung angewendet. Auch kann an Stelle von Öl Wachs, Paraffin, Talg oder dgl. gelöst in Benzin Verwendung finden
4102/1904	Reikell, J	Das zu konservierende Holz wird in geheizten, luftleeren Räumen mit den Dämpfen behandelt, die durch Erhitzen von Mineral- oder ungereinigtem Teer, Kaliumsulfat, Mineral- oder Harzölen, Rohöl, Schieferöl, Pech, Asphalt, Horn, Torf oder Öl und Harz enthaltendem Holz und Kreosot erhalten werden. In die Destillierretorten und auch die Behandlungsräume läßt man überhitzten Dampf einströmen
387/1908	Atherton, C. u. Benton, A. H	Leichte Hölzer werden durch Behandeln mit bituminösen, harzigen ölhaltigen u. dgl. Substanzen wasserdicht gemacht.
124/1906	Price, A	Das Holz wird zwecks Konservierung nach Entfernung der Luft aus seinen Poren mit rohem Petroleum behandelt.
864/1906	Brion, H. E. F	Eine Flüssigkeit bestehend aus Schwefelkohlenstoff, Guttapercha, Kautschuk, Teer, Kreosot dient zur Holzkonservierung und -wasserdichtmachung.
2054/1910	Brown, J. N.	Die durch Erwärmen von Kohlenteer, Harz oder ähnlichen Stoffen entstehenden Dämpfe werden auf bis 211—250° C und dann bei 300° C auf das zu konservierende Holz zur Einwirkung gebracht
2094/1906	Becker, C. d	Das wasserdicht zu machende Holz wird in geschmolzenes Karolin eingetaucht.
1965/1907	Newington, S.	Das zu konservierende Holz wird 24 Stunden lang in auf 130° erhitztes Kreosot eingetaucht.
5711/1906	Johnson, J. H	Um Holz wasserdicht zu machen, behandelt man es mit einer Lösung von Kaliumsulfat oder Gerbsäure und sodann mit Bleiacetatlösung oder dgl.
1041/1913	Blyth, J. B.	Das Holz wird mit den Dämpfen von Kreosot, Öl, Teer, Harz oder dgl. imprägniert.
1940/1911	Norfolk, H.	Die Vaudrancourtprodukte von Holzteer läßt man auf das Holz zunächst einwirken und dann die Holzdestillationsprodukte
3575/1911	Lees, W. R	Benzol wird zum Imprägnieren des Holzes verwendet.
1730/1912	Pinley P	Teer oder Öl wird auf das Holz aufgebracht und dann heißer oder kalter Asphalt darauf gegeben.
2886/1912	Pochert, E.	Zum Imprägnieren benützt man Schieferöl, Teer oder Naphtha.
4461/1912	Emmes, S. H	Holzblöcke werden mit Bitumen oder Asphalt, Harzlösungen imprägniert oder in geschmolzene Bitumen erhitzt eingebracht.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Patente		
3006/1912	Rogers, J	Holzblöcke werden erhitzt und in einem Gemisch aus Destillationsrückständen von Kreosotöl oder Mineralöl oder bituminösen Stoffen gekocht, getrocknet und mit Metallsalzen überzogen.
1382/1913	Hockley W.	Die Gemischzusammensetzungen Werke und Gummi wird zur Holzgeldimprägnierung verwendet.
1390/1913	Johnson J. H	Haldenteiche Holz wird durch Hitze und folgende Imprägnierung mit flüssigen Kohlenteerölrückständen gehärtet und konserviert.
3437/1913	Hughes, E. T	Das zu konservierende Holz wird in einer Lösung eines Kreosot oder dieses ähnlichen Öles gekocht.
18/1914	Johnson J. H.	Das Holz wird getrocknet und in die Lösung einer Metallsalzlösung einem leichten Teerdestillat, darauf Kohlenteerölrückstand eingebracht.
1525/1914	Rowler, Sir P. C	Holzblöcke oder Balken werden in eine geeignete Teerölmischung eingebracht.
1551/1919	Woodford, J. W. und E. G	Die Gemische von Teer und Wachs dient zum Konservieren und zur Herstellung von Zentrifugalpumpen dienenden Wellen
2581/1919 u. 2244/1919	Hogers, E. T	Behandlung des Holzes mit Phenol, Teer, rohem Kohlenteerölrückstand oder Mischungen dieser
2285/1917	Holden, J., Torlon, S. u. Barber J	Holz wird getrocknet und in geschmolzenes Karolin eingebracht.
3810/1917	Andrews, E. R	Das zu konservierende Holz wird zunächst mit Dampf und dann mit Kreosot behandelt.
3878/1917	Holden, J	Behandeln des Holzes mit geschmolzenem Karolin oder Karolinöl.
4588/1918	Dolan J.	Die Poren der Hölzer werden mit Dollepraeher Karolin ausgefüllt
5222/1919	Hughes, E. J.	Das Holz wird in Form von Schwellen Blöcken der Einwirkung von Kreosotöl oder dem Dolan oder dgl. ausgesetzt und mit Dampf behandelt. Apparat zur Durchführung dieses Verfahrens
1954/1919	Bullum S. K.	In evakuiertem Zustande wird das Holz mit Kreosot oder Erhmerdlen bei erhöhter Temperatur behandelt.
5325/1919	Arydgen E. A	Holz für Chromatfarben wird getrocknet bei 140—180° R dann mit Rüböl imprägniert, Letzterer von der Oberfläche entfernt und das Holz dann 24 Stunden bei 60—100° R getrocknet
246/1920	Bugnann, C.	Eisenbahnschwellen werden mit Karolin getränkt, indem man Letzteres durch das Holz unter Druck hindurchtreibt
2701/1920	Groth, L. A.	Heißer Teer (für Behälter) wird mit Karolin behandelt
4131/1921	Johnson, J. H.	Man dicht auf 140° C erhitzten Teer mit feinem trockenen Holzmehl und eintaucht mit dem Gemisch das Holz.
2520/1920	Imrey J	Konservieren des Holzes mit Kreosotöl
3578/1922	Thomann, W. d	Das Holz wird mit Dampf, leichteren Kohlenteerölen (Phenol, Kresol) und sodann Kaliumsulfat-Lösungen (Naphthalin, Anthracen) behandelt.
13277/1924	Johnson, J. H	Holz für die Leitungen elektrischer Bahnen wird mit Kreosot behandelt, dann in Karolin oder einen Petroleumrückstand und schließlich in ein Bad von Asphalt gebracht
688/1926	Lake, W. R.	Eisenbahnschwellen oder dgl. werden auf einem fahrbaren Gestell in einem Kessel mit Wasserdampf und dann mit Dämpfen von Teer oder dgl. behandelt.
1004/1932	Pearson, T. J. und Handsley M. W	Eine Lösung des festen Rückstandes der Destillation von Kaliumsulfat in Schwefelkohlenstoff oder dgl. mit einem Zusatz von Asphalt, Harz, Schmelzöl oder dgl. — Holzkonservierungsmittel.
3594/1935	Cheney, S. H.	Das autoconservierende Holz wird erst getrocknet und dann mit flüssigem Wachs und einem Imprägnierungsöl behandelt, worauf man das Holz zwischen kalte Kalanderwalzen hindurchschickt.

Patent-Nr	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
2804/1895	Klogsoit, C. P.	Hopfen oder Torpedolle wird in Alkohol gelöst und mit Alkali versetzt. Dazu werden Substanzen, wie Phenol, Jodoform, Fuchsin usw. und oder durch Behandeln von Santonin, Eucalyptus, Kampfer, Hanfsaftöl oder Terpenhydrat mit Alkali erhaltene Produkte oder nur Alkali hinzugefügt oder Thymol als Holzkonservierungsmittel.
10628/1896	Lake, W. R.	Gemisch von Pasulin, Wanda und Vasoline wird zum Wasserdichtmachen des Holzes benutzt.
764/1897	Boyle, T.	Das Holz wird mit einem dünnflüssigen Strom einer erhitzten Konservierungs- oder Tränkflüssigkeit behandelt.
9024/1897	Strasser, J.	Holz wird zu dem Konservierung oder einem Imprägnieren zum Hanfdl und Steinkohlenteer und zu Kolophonium behandelt.
2239/1899	Blakely, W.	Holzpfähle werden mit Teer oder Pech überzogen und erhalten eine Spitze von galvanisiertem Eisen.
12049/1899	Collins, G. H.	Eisenbahnschwellen werden mit Teer und Wang, Filz od. dgl. überzogen.
10947/1900	Grire, W. C. Gr.	Holz wird mit Herdofenrückständen behandelt.
13437/1904	Tearson, E.	Holzgegenstände werden zunächst mit einem Kochsalzgemisch zwecks Entfernung der Feuchtigkeit behandelt und dann in einem Kochsalzwasserbad über 100° C erhitzt.
20293/1904	Schwerr Gödner-L.	Holzscheibe werden d. 5 Stunden bei einem Druck von 4–5 Atm. in einer schwachen Herrerifeolösung gekocht.
2710/1905	Aitken, R.	Das Holz wird mit einer Lösung von rohem Dol oder Wrada in Naphtha imprägniert.
7966/1905	Williams, T. und Morgan, M. T.	Holzblöcke oder dgl. werden durch ein Bad von Oel oder heißem Teer gezogen.
12608/1906	Bossolt, S.	Wasser- und chemikalienfest zu Holz werden, wenn man es zuerst mit Dol überzieht und dann mit Hirnsel-Julier, Anrow-Anilin- oder Alkohollösung behandelt.
22831/1906	Gellhoewody, H.	Anwendung von Kresol- und anderen geeigneten Teer zur Holzkonservierung.
30016/1907	Tdentgann, W. P.	Feste Kohlenwasserstoffe, Steerin, Primilla, Solo der Stroria oder Pelmiliorhore, Bloccoeoedr, Hanf u. dgl. werden in heißem Wasser emulgiert — Mittel zum Wasserdichtmachen von Holz.
24777/1907	Nindel, J. H.	Besprengen der Holzschwellen mit Ortsoo rohwoeeo Petroleumprodukte.
2877/1908	William, H. d. und Holey, J. J.	Holzschwellen werden aus Schichten von Holz und Asphalt oder einem anderen konservierenden Bindemittel hergestellt.
18782/1908	Abel, C. D.	Eisenbahnschwellen werden mit einer Tonerdeverbindung imprägniert.
8814/1909, D. R. P. Nr 144694, ausge. d. Nr 660706	Lehloda, D. T.	Behandeln des Holzes mit einer wässrigen Agua Agua oder dgl. versetzten Formaldehydlösung.
Brit. Pat. Nr 7911/1900, dat. P. 3352, amer. Pat. Nr 669310	Rutgers, J.	Teerdl wird in aus Harzöl durch Schwefelsäure gewonnenen Sterco Bodch gemischt und dann mit Wasser eine Emulsion dargestellt, mit der man das Holz behandelt.
Brit. Pat. Nr 11927/1901	Loke, H. H.	Zunächst werden die Eisenbahnschwellen oder dergl. in eine über den Siedepunkt des Wassers erhitzte Flüssigkeit (Anilinöl usw.) gelegt und dann in kaltes Teerdl eingebracht.
11285/1902, amer. P. Nr 159240	Howell, W.	Holzblöcke werden mit einer Lösung von Zucker, Zuckerlösung oder einer anderen zuckerhaltigen Flüssigkeit imprägniert und dann zwecks Karamelisierung des Zuckers nach der Trocknung durch heiße Luft erhitzt.
Britische Patente		
2808/1902	Heire, O.	Imprägnieren des Holzes mit Teerdl unter Druck.
4876/1903	Jurlioc, P. A.	Erhitzen des Holzes in einem Harzbade und dann Imprägnieren mit Kreosot oder dgl.
26715/1903	Hodgsonn, W. R.	Holz wird getrocknet, entlüftet und bei atmosphärischem Druck mit einer Wachs- oder Oel-Arrieoldösung behandelt.
27720/1904, franz. d. Nr 339758	Wood, E. S.	Das Holz wird zuerst in einem Harzbad oder dgl. erhitzt und dann mit Gurnlso behandelt.
Brit. dat. Nr 6882/1905	Cooders, d. J.-S. A.	Das zu konservierende Holz wird gehärtet, poliert und mit einem Harzlack überzogen (Gummilack, Kolophonium, Mardylsiloöl), dann getrocknet und durch gelöste Wolken geschickt.
11946/1906	Haywood, W. u. Harris, H. G.	Kricketstumpen werden in einem Orlbade behandelt.
82/1907	Wrgoor, R. V.	Holzrohre werden unter Druck mit Hirrowoohr oder Kreosot behandelt.
13566/1907	Dugoor, H.	Schwellenbaumstämme, Kolophonium, Damar, Sylitlen, Sroein, Hortoperrda, Glyerrio u. Amylosolrl werden gemischt und damit Holz feuersicher gemacht.
4054/1908	Troeor, R. E. S.	Feuerzeugstäbe werden in dünnen Kreosot, Hanf oder dgl. eingetaucht und nur auf einem durchlöcherten Träger.
4929/1908, schweiz. Pat. Nr 42871	Cdrosu, J. und Mandin, J.	Holz wird vor der Imprägnierung mit Kreosot erhitzt und mit heißem Wasser oder Dampf angeleuchtet.
Brit. Pat. Nr 10288/1908	Wagnoo, R. V.	Holz für die widerstandsfähigen Teile der Räder von Fahrzeugen wird mit Wanda bei gewöhnlichem Druck behandelt.
15556/1908, schweiz. dat. N. 4410/8, D. R. P. Nr 206100, Imm. P. Nr 362354 und amer. P. Nr 1064804	Pollihe, J. und Hnedrz, E.	Das Holz wird unter Druck mit Teerdl imprägniert und schließlich unter Vacuum gesetzt.
Brit. dat. Nr 20032/1909	Wirrdowody, C.	Man bringt auf das Holz eine Zinnchlorlösung ein, trocknet und erhitzt dann getrocknetes Holz unter Druck.
17042/1910	Sortel, S.	Man verwendet eine Lösung von Elemen in einem geeigneten Oel zur Holzkonservierung.
Deutsche L.-Pat. 3175	Bonnington, J.	Anwendung eines Gemisches von Kerbelrdere, Kohlen- oder Holzteer und Kreosot oder Hochdruckdampf zum Imprägnieren des Holzes.
15727	Bosloh, B.	Eine Mischung von Hera, Terpentin und Nägelöl wird in geschmolzenem Zustande auf das nur Feuchtigkeit zu schützende Holz aufgetragen.
28190	Kielle, H.	Holzpfosten werden in ihrem unteren Teil mit Zwischenlinien ausgestattet und dann mit Asphalt umhüllt.
30890 und Zus. Nr 32608	Lirbou, H.	Die Holzpfähle erhalten einen Kanal, in dem eine Imprägnierflüssigkeit (Kiesöl) gegeben wird — Schutz gegen Pilzfäule und Tiere.
32224	Schola, R.	Zum Imprägnieren der Eisenbahnschwellen u. dgl. dringt man auf dem Holz eine einen Docht enthaltende Röhre in die das Imprägniermittel (Sterinsulfitrohrölr) gegossen und aus der er in das Holz geleitet wird.
72991	Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co.	Lösungen von Dioxo-6-Kumarin usw. oder Zusatz von Salzen werden zum Imprägnieren von gegen Pilze und Insekten zu schützenden Hölzern verwendet.
100008	Petersschek, C.	In drei Räumen wird das Holz gleichzeitig ausgelaugt, getrocknet und geteert.
11120, dat. d. Nr 14604	Berlinoo Holz-Comptoir	Behandeln des Holzes mit einer wässrigen Teerdlemulsion.

Google

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Patente		
117365	Rütgers, J.	Lösung von Teerölen in harzreichem Alkohol als Konservierungsflüssigkeit für Holz.
118101	Wisse, C. H.	Magnesium-Zinkchlorid wird dann zum Konservieren von Holz verwendet.
122150	Rogge, W.	Eichenholz wird mit einer kochsalzhaltigen Lösung von Antimontrioxid imprägniert als Imprägniermittel des Holzes gegen Holzschwamm.
129453 franz. P. Nr. 371756	Agos Mengeon Elfendl	Zunächst wird das Holz in Birkenöl, dann in ein aus Pechkohlenteer und Alkohlbergestellte Badgebracht und er mit einem Siddar's imprägniert.
D. R. P. Nr. 130021	Herter, A.	Getrocknetes und unter erhöhtem Druck und Hitze vulkanisiertes Holz wird mit einem Gemisch von Kreosot und Harz und er Formaldehyd imprägniert.
139843	Funck, M.	Völlig entschwefelte Steinkohlenteerölwird mit Schwefel bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung behandelt = Holzkonservierungsflüssigkeit.
142734 und 142735	Hempel Strauch, G. A.	Lösungen von Salzen des Alkohols in Phenolen, Kresolen, reinen Carbolsäuren, Teer bezw. Pechkohlenwasserstoffen mit Metallsalzen versetzt = Holzkonservierungsmittel.
150100, dat. Pat. Nr. 21008	Feeck, M.	Verwendung von negativhaltigem Magnesium zum Holzimprägnieren.
D. R. P. Nr. 151030, dat. Pat. Nr. 8769	Rütgers, G.	Teerölharzsäuremetalle die mit Ammoniak oder Ammoniumsalzen als Verseifungsmittel hergestellt ist = Holzkonservierungsmittel.
D. R. P. Nr. 153179. Zus. zu P. Nr. 130441	Hentzer Holz-Compl. Ir	Durch eine auf 60—70° erwärmte Teerölemulsion wird Luft hindurchgeleitet und dann warme Chlorzinklösung hinzugegeben = Holzkonservierungsmittel.
154601, dat. Pat. Nr. 17775, franz. P. Nr. 324480	Helse, O.	Das Holz wird mit Teeröl und dann mit einer weder das Teeröl noch das Holz chemisch verändernden Flüssigkeit (heißes) Wasser behandelt.
D. R. dat. Nr. 174078 und 182406, franz. Zus.-P. 1429	"	Behandeln des Holzes mit Teeröl oder anderen Imprägnierungsflüssigkeiten (Salzlösungen oder dgl.) und dann mit gespanntem Dampf.
D. R. P. Nr. 185581 dat. d. Nr. 6257	Hilsberg R. Cie	Die zum Einpressen der Teeröle in das Holz erforderliche Luft wird ihres Sauerstoffgehaltes beraubt.
D. R. P. Nr. 188798, franz. P. Nr. 344904	Guido Cantl-Venuti	Imprägnierungsverfahren des Holzes mit Kreosot.
D. R. P. Nr. 188880, dat. Pat. Nr. 12484	Gelde Rütgers Kommanditgesellschaft	Das in das Holz eingeführte Teeröl wird darin durch heiße Druckluft möglichst gleichmäßig verteilt.
D. R. P. Nr. 188813, dat. dat. Nr. 10880	Dedilius, C.	Verwendung des durch Destillation von Rohpetroleum über Schmelzöl erhaltenen, von den leicht siedenden Bestandteilen befreiten Destillats zum Imprägnieren von Holz.
D. R. P. Nr. 188282	Boelle Acheilische Mechlose Ges. Akt.-Ges.	Das Holz wird mit teerdihaltigen Gasen imprägniert.
189095	Bodenbaur R. und Wagner O.	Die mit geeigneten Salzen durchsetzten Werkstücke werden mit Pereline, Wacke oder Steerteerölen behandelt.
219890, dat. dat. Nr. 41562, franz. P. Nr. 412253	Aug. Müller Schoe	Hirnsäurediamin mit 2 Nitrogruppen in jedem Benzolkern und durch organische Reste substituierten Hydroxylgruppen werden er unter Zusatz weiterer Imprägnierungsmittel zum Holzkonservieren verwendet.
219843	"	Ammoniumsalze Sulfinsäuremonoamidoxyde mit 2 Nitrogruppen in Benzolkern dienen mit oder ohne sonstigen Zusatz als Holzkonservierungsmittel.
D. R. P. Nr. 231145, franz. P. Nr. 398528	Bodeland L. H.	Holz wird mit einer Mischung von Formaldehyd und Phenolen behandelt.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Patente		
232150	Pollicke J. und Hessler B.	Holzimprägniermittel bestehend aus einem 40—70% Wasser enthaltenden Holzteerölen oder Kondensaten enthaltenden Steinkohlenteerölen und einem schweren Mineralöldestillat.
237150	Holzsch & Co.	Das Holz wird mit einer Lösung von Harz in Acetonöl durchtränkt.
239097 (Zus. zu d. 237150, der d. Nr. 6459)	"	Das Holz wird mit Anthrazenöl imprägniert.
D. R. P. Nr. 240918 brit. dat. Nr. 22793/1911	Krejcsder G.	Teer wird mit Benzol extrahiert und der nach Eindunsten der Benzollösung verbleibende Rückstand wird in Steinkohlenteerölen gelöst = Holzimprägnierungsmittel.
D. R. P. Nr. 240968, franz. P. Nr. 438301 brit. Pat. Nr. 16438/1911	Farben fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Komplex gebundene Quecksilberverbindungen (Salze) werden dem Holz einverleibt und dann zwecks Ausfällung der komplexentreien Säuren (Phenol usw. Säuren in B. Kohlensäure) darauf zur Einwirkung gebracht.
D. R. P. Nr. 243227	Holzland & Co.	Das Holz wird mit einer unter gewöhnlichem Druck mit Acetylen gesättigten Ammoniakflüssigkeit mit oder ohne Hexamethylen imprägniert.
Italien. Patente		
1517	Riccio, P.	Das Holz wird mit Pech und Pechkohlen mit oder ohne Zusatz von Harz oder Kolophonium in der Weise imprägniert, daß man es erst in Wasser einweicht und dann in ein Bad der genannten Stoffe eintauchen.
5791	Kreczan, C. u. Bodlies, A.	Für die bekannten organischen oder anorganischen Holzimprägniermittel wird Harzöl oder Mineralöldestillat und Lösungsmittel benutzt.
21512, franz. P. Nr. 548412	Trenell Sealded Accumulator Regulating Hoede Trenell Accumulator Gesellschaft	Schmelzöl wird mit einem Überschuß von Kreosotöl unter solchem Druck in die Einschlußzwischen eingetrieben, daß sie einen Teil des aufgenommenen Kreosotöls an die umliegenden Holzmassen abgeben.
Oest. P. Nr. 23212	Kommanditgesellschaft Guido Rütgers	Das in das Holz eingebrachte Teeröl oder dgl. wird durch heiße Druckluft in dem Holze verteilt.
60686	Gelde Rütgers	Das Holz wird erst mit Teeröl und dann mit einer wässrigen Lösung von Tannin oder Kreosot behandelt.
60284, 60781 und 48079	„Imprägnator" Imprägnierungs-A.-G.	Gemischter Holz- od. Steinkohlenteeröl und Mineralöl werden zur Holzimprägnierung benützt.
60636	Heidemann, Franz Friedrich, K. L. d.	Verwendung Phenol-Bindemittelverbindungen zur Holzimprägnierung und Behandlung mit Kohlenteer.
Oest. P. Nr. 48028, brit. P. Nr. 22853 u. 10654/1908, franz. P. Nr. 395408	Reilly C. Felix	Holz wird mit kohlenteerhaltigem Teer imprägniert.
Oest. P. Nr. 56070	Kommanditgesellschaft Gelde Rütgers	Steinkohlenteer oder Holzteeröl, Tonerdesulfat, Natriumsulfat, Mineralöle werden mit oder ohne Zusatz von rohen Teersäuren mit Kreosotöl oder Kreosotölen gemischt als Holzkonservierungsmittel.
Russische Patente		
528654	Belegnow, A. D.	Behandlung des Holzes mit Rohpetroleum, Leinöl, Naphthalin und schwefelhaltigem Material.
545292	Castle, W. G. und Jones, J. D.	Behandlung des Holzes mit Kreosot.
575973	Mc. Leod Ion, J.	Behandlung des Holzes mit einer alkalischen Flüssigkeit (Bromwasserstoffsäure).
605459	Schenkel, J.	Man tränkt in das Holz eine Emulsion von Teeröl, Wasser und Kolloiden.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Amerikan. Patente		
870789	Gelsler, J. F.	Einführung von Basalin in das Holz, worauf ersteres mit Formaldehyd unlöslich gemacht wird.
891082	Bunlar, A.	Das Holz wird mit Kresotinöl und Hanöl erhitzt, gepreßt und gehärtet.
895582	Bundesmann H. R.	Das Wasser nicht ein machendes Holz wird in ein Bad eines Lanolin enthaltenden flüchtigen Oeles eingebracht.
898097	Paladino Ch. S.	Das Holz wird mit einem (Chromsäure)-Basenöl emulsion behandelt.
707234	Glassnel, T.	Behandeln des Holzes mit einem Gemisch von Anthracen und Ruß.
720862	Lehleda, G. F.	Behandeln des Holzes mit Gelatine und Formaldehyd.
763062	Dessler, J. F.	Behandeln des Holzes nach Dämpfung mit Mineralöl und Dämpfung (nach).
773282	Ellis, C.	Das Holz wird mit einem Gemisch von Nitrosulfitlauge, Benzol, Anilin und Acetylenöl behandelt.
797709	Nellieg, Ch. E.	Holzmasse werden mittels Schellack wasserabstoßend gemacht.
851460	Lowry C. B.	Das Holz wird in Kreosotöl eingetaucht, das über schwaches Oel entfernt und anschließend das Holz unter Vakuum gesetzt.
860077	Dicks, J.	Holzgeräte werden im Feuern mit Paraffin überzogen.
871900	Ellis, C.	Das Holz wird mit einer Lösung von Supplegheacher in einem Oel behandelt.
886391	Steelele A. J.	Das Holz wird in Gegenwart bituminöser Stoffe erhitzt.
894001	Rutgers, J.	Das Holz wird mit Teerölen behandelt, der Ueberschuß abdestilliert gelassen und dann ein Druckgas einwirken gelassen.
908930	Sinden, H.	Gemisch aus Naphthalin (aus Fischöl), Salmiak und rohem Mineralöl = Holzkonservierungsmittel.
908741	Paty J. G.	Zuerst wird das Holz mit siedendem Wasser behandelt, dann getrocknet und endlich in einer ölige Konservierungsflüssigkeit eingelegt.
901300	Hakeet, J.	Rohpapierleim wird mit Schwefel erhitzt, die Lösung destilliert, der Rückstand bis zur Schwefelfreiheit erhitzt, dann die bei 210—250° übergehende Fraktion zu dem Rückstand zugesetzt und dann die Mischung in das Holz eingetrieben.
901484	Ellis, C.	Lösung von Kopaivaöl und Oleal in schwerem Asphaltöl = Holzkonservierungsmittel.
903018, Franz. P. Nr. 438869	Smith, Ch. St.	Das Holz wird bei 220° F in einem luftdichten Zylinder mit Baumöl behandelt, nach Ablassen des Oeles bei 120° F Druckluft eingesetzt.
Amer. P. Nr. 900018	Dehnet, J.	Man mischt Sulfitlauge mit einem nicht über 60° C siedenden Schlemmwasserstoff, treibt den Rückstand von der Flüssigkeit, treibt am letzterer den Schlemmwasserstoff ab und gibt zu dem entstehenden Rückstand Kohlenstaub, dessen Siedepunkt zwischen 150—200° C liegen = Holzkonservierungsflüssigkeit.
1000076 1000077 Franz. P. Nr. 399711	Friedmann K. L. F.	Behandeln des Holzes mit Phenol-Sulfitlauge-Verbindungen und dann mit Baumöl, das er mit Salzen emulgiert wird.
Amer. P. Nr. 1006718	Barry A. F.	Das Hartholz wird erhitzt im Vakuum, dann mit einem konservierenden Oel unter Druck in die Hitze behandelt und dann kalte komprimierte Luft zugelassen.
1020640	Ellis, C.	Mit einem Ueberschuß an Schwefel vulkanisiertes Asphaltöl wird auf Holz wirken gelassen unter Druck.
1026746	Mann R. A.	Behandlung des Holzes mit einem dickflüssigen Petroleumdestillat und dann mit gewöhnlichem leichten Kreosotöl.
1027754	"	Das Holz wird in ein unter 212° F geschmolzenes Gemisch von Naphthalin und Paraffin eingebracht.
1028201	Ellis, C.	Holz wird mit einem konservierenden Oel und dann mit einem (sauerstoffarmen) Gas unter Druck behandelt.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Franz. Patente		
399048	Meesseen, S.	Behandlung des Holzes mit Lösung aus Paraffin, Wachs oder dgl.
397730	Gillet, M. C.	Holz wird in einem Lösemittel über 100° C erhitzt.
410032	Angée Cornet & Cie. und Boudy P.	Man behandelt das mit Baumöl oder Imprägnierungsöl und erst mit Aceton und Aldehyde enthaltenden Dämpfen, dann mit Dämpfen leichter Heilöle.
430782	Dessaux, H. u. Bourgeois, H.	Man verwendet ein Gemisch von Baumöl und dessen Stearinsäure und Kopaivaöl.

c) Verwendung anorganischer und organischer Verbindungen

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
2084/1866	Boucherie H.	Man imprägniert das Holz mit Baumöl, Teerölen, Teer, Oelen, Harzen, Fetten, Kalkmilch oder anderen Salzen, Lösungen oder einem anderen konservierenden Farbstoff in geheizten Kesseln.
388/1880	Cowper C.	Man imprägniert das Holz mit Kreosotöl, Teerölen, Teer, Oelen, Harzen, Fetten, Kalkmilch oder anderen Salzen, Lösungen oder einem anderen konservierenden Farbstoff in geheizten Kesseln.
1015/1886	Gaudet, Dietz, T.	Das Holz wird erst mit einer warmen Kaliumsilikatlösung und Alaun behandelt, dann gewaschen und getrocknet. Die Oberflächen des Bodens werden mit einer Mischung von Teig, Oleo, Cumarin und Harz überzogen.
3043/1890	Marcelz, J.	Das mit Teerölen oder anderen Teerprodukten imprägnierte Holz wird durch eine Alaunlösung desinfiziert.
1384/1897	Brown, H.	Um Holz altertümlich zu machen, behandelt man es zunächst mit einer Alaunlösung, wäscht es dann mit Wasser, dann taucht man es in eine Kalksandsilikatlösung, um es schließlich mit weichen Wachs und Kalk zu polieren.
1806/1897	Gaunt, J. und Coggin, W.	Das Holz wird unter einer Kalk- oder Tonerdelösung in einem Ofen erhitzt (getrocknet) und dann in eine Oel- oder Tonerdelösung getaucht. Erstarrt gibt man es den Konservierungsflüssigkeiten noch Schwefel, Arsenik oder dgl.
306/1899	Dessaint, S. und Slyvia, J. E.	Einwirkenlassen von Seifenschaum, Tran, Kreosotöl oder einem anderen Konservierungsmittel in der Wärme auf das Holz.
1062/1901	Cullen, J.	Das Holz wird mit einem Gemisch von Kreosotöl und Holzteerölen behandelt.
1051/1902	Newton W. E.	Um Holzartikel haltbar zu machen, überzieht man sie auf beiden Seiten mit einer Beize (Aluminiumsulfat und Gelatine), trocknet sie teilweise und behandelt sie mit Tannin. Hierauf setzt man sie der Einwirkung von Dampf aus, läßt sie durch Walzen gehen und trocknet sie in einem dunklen Raum. Um sie wasserdicht zu machen, behandelt man sie mit einer Flüssigkeit aus heißem Schellack oder Gutta-percha und Schwefel, dichtelid oder dgl.
3104/1902	Bladdock, O. H.	Das Holz wird imprägniert mit einer Lösung aus mit Metalloxyd und wenig Wasser gekochter Magnesiumsulfat, Rohnaphthalin oder Petroleum.
*3134/1902	Clark, W.	Das Holz wird mit Kreosotöl imprägniert, getrocknet und mit nachfolgenden Teerölen, Pflanzenöl, Kohlenwasserstoffen, auch einer Karbonisierung mit Gas behandelt.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Patente		
1216/1869	Daiers, J. R	Dem Holz werden 2 Lösungen folgender Art einverleibt: 1 Tierischer Gallerte Kalkmarmor und Karbolsäure; 2 Schwefel, Kampfer und ev. Kresol in Leim oder Mineralöl
441/1869	Ransome, N. C.	Oberflächenverrostender Eisenbahnschwellen werden zunächst in eine Lösung von Petroleum, Kreosotöl und Schwefelleber eingetaucht und dann mit einer dritten Lösung von Kalkpulver, Asphalt, Kalk, Teer und Schwefel überzogen.
563/1869	Lade, W. E.	Holz wird zunächst mit einer Bessemlösung behandelt, dann mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet und hierauf mit Teer oder einer Bitumenauflösung behandelt. Eventuell setzt man der Bessemlösung Schellack, Gummi oder ein Harz zu.
1969/1869	Gasker R.	Das Holz wird zwecks Konservierung in eine schwache Sodalösung oder Salzsäure gebracht, getrocknet und dann in einem geschlossenen Kessel bei hohem Dampfdruck mit Harz, Pech, Asphalt od. dgl. behandelt
1900/ 868	Weiss, C. H	Das Holz wird erst mit siedendem Salzlösung und mit kalter Imprägnierlösung behandelt
3363/1869	Sautter M.	Das Holz wird systematisch mit den Destillationsgasen von Kohle, Holz, Harz, Mineralölen usw. behandelt.
2543/1869	Gadge W. E.	Eisenbahnschwellen werden an der Oberfläche durchbohrt, mit Pech und dann mit Kalkchloridlösung, Sand, Ton, Gemisch und Kalk oder Zement behandelt
3343/1869	Hayford, J. und Peck, J. F	Das Holz wird durch und durch getränkt mit Paraffin, Palmöl, Ammoniakbenzol und Natriumnitrat.
3104/1870	Lake, W. R	Eine Lösung von Teer, Ton, Gemisch oder Holzsäure dient zum Konservieren des Holzes
1022/1871	Gullifide, T	Ein Gemisch von Eisenoxyd, Harz, Petroleum, Naphtha und Alkohol wird auf das Holz aufgetragen oder geschmolzenes Eisenoxyd-, Harz- und ev. Wachsgemisch einwirken gelassen.
2155/1871	Douglas, C. and Watson D. M.	Eine alkalische Harz- oder Kalipulverlösung und dann eine Alaunlösung werden auf das Holz zur Einwirkung gebracht
2494/1871	Farlong, C. H.	Um Holzgefäße wasserdicht zu machen, werden sie innen mit einem Ueberzuge von Teer, Leim oder Teer- od. dgl. Kesselsteingemisch überzogen, erhitzt und mit dem Pulverlack behandelt.
1404/1873	Lyttle, W. A	Kresol oder ein Destillationsrückstand von Teer, Pflanzen oder dgl. enthaltend, und oder Harz wird mit Sodawasser gemischt und damit das Holz erst behandelt, mit Mineralölen behandelt
1968/1873	Hansen, H. H	Holzblöcke werden aufgeweicht und mit einer Mischung aus Öl und Harz oder dgl. angestrichen
2116/1873	Rabbins, E.	Das Holz wird mit einem Zement aus Kalk und feuerfestigem Material und asphaltreichem oder organhaltigen oder schwefelhaltigen Produkten dadurch
2411/1873	Mawhers, J. C.	Das Holz wird mit einem Salzlösung Salz imprägniert (z. B. aus Gallus, Gerbsäure und Eisensulfat).
0811/1874	Mandel, C.	Das Holz wird in ein Alaunbad gebracht und dann mit einem Gemisch von Harzöl, Leim, Alaun, Gummi, Wasser, pulverisiertem Holz, Kalk, Glas gekocht

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
2583/1875	Newton, H. E.	Behandeln des Holzes mit Eisensulfat und dann mit einer Lösung von Arsenik und Pikrinsäure im Wasser
3519/1876	Claud, W	Holzblöcke werden mit Kresol, Teer, Paraffin, Natriumsulfat, Zinnsalz, Chlorkalzium oder dgl. behandelt
4362/1876	Alexander, E. P	Ein Gemisch von Kieselsäure, Ammoniumsulfat, Calciumchlorid, Salzsäure und Soda dient zur Imprägnierung, dann wird noch mit Harz, Eisenoxyd, Eisenfeilspänen und Kupferpulver überzogen.
2211/1877	Bennett, E	Holz für Bodenböden wird in dünne Scheiben zerschnitten und mehrere Stunden in einer konzentrierten Kochsalzlösung oder einer mit Kalk karbonisierten Pottaschelösung bei höherer Temperatur und unter Druck. Hierauf wird das gewaschene und getrocknete Holz in eine Kautschuklösung oder Gutta-percha-Auflösung eingebracht, zum zweiten getrocknet und zwischen Walzen gepreßt. Eventuell wird der Kautschuk mit einer Schwefelchloridlösung bei 150° F vulkanisiert.
2003/1878	Ford, A	Eine desinfizierende Lösung von Soda + oder Pottasche, Kochsalz, Zinkchlorid, Natriumchlorid, Pfefferpulver (oder Kirschenmilch) dient zur Behandlung des Holzes
2064/1878	Nutter, F. C.	Eine Lösung von Eisensulfat und Kupfersulfat wird dem Holze einverleibt und dann eine Zinkauflösung zweckmäßig unter Druck darauf zur Einwirkung gebracht.
1532/1879	Sala, P. de la	Das Holz wird zunächst mit Tragantgummi und Glycerin und dieses mit einer doppelkohlensauren Soda oder Pottaschelösung behandelt
1112/1880	Reynolds, J. E.	Die oder Bleisalze, -oxyd oder -hydrat werden allein oder in Gemisch mit anderen Metallen oder Metallsalzen in einer Tränkungsmittel oder Salzlösungsmittel enthaltenden alkalischen Lösung gelöst und als Holzkonservierungsmittel verwendet.
2404/1880	Bentz, F	Eine Lösung von Zinkoxyd, Zinksulfat oder dgl. Kalziumsulfat in Wasser dient zur Behandlung des Holzes in der Hitze.
2422/1880	Engel, F. H.	Holz wird zunächst mit Wasser gekocht oder mit Dampf behandelt, dann in eine Kupferoxyd-Ammoniaklösung eingebracht und dann unter Druck auf das Holz einwirken gelassen.
3001/1880	Artmann, F	Kreosot und Wolfsmilch werden in Wasser gelöst, erhitzt mit Alkohol versetzt und das erhaltene Bartartrat im Vakuum auf Holz zur Einwirkung gebracht.
6290/1880	Mills, B. J. E.	Holzblöcke werden zwecks Wasserdichtmachung mit einem Gemisch von Gerbsäure, Kochsalz, Mineralöl, gepulvertem Schwefel und gepulvertem Ton überzogen.
144/1881 and 173/1881	Lake, W. R	Teig Spermaceti oder Wachs werden in Benzin, Benzol, Naphtha, Gasolin, oder dgl. gelöst, Kauri oder Gutta-percha oder ein anderer Gummi, Kochsalz und Schwefelsäure zugesetzt, dann stehen gelassen, der Niederschlag abgefiltert und die Flüssigkeit mit Ammoniak oder Soda oder Ammoniak behandelt. Sie dient zum Konservieren von Holz.
2667/1882	Cross, G. J	Holzartikel werden mit einem Gemisch (Lösung) von Asphalt, gepulvertem Kieselsäure oder Aluminiumsulfat oder Aluminiumfluorid imprägniert zum Unentzündbarmachen des Holzes und Schutz von gegen Insekten und atmosphärische Einflüsse.

(Schluß folgt.)

Digitized by Google

Referate.

VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie zu Washington (4. bis 9. September 1912.) (Fortsetzung.)

William H. Perkin: Die dauernde Imprägnierung von Baumwollstoffen.

Das Problem des Feuerschutzes ist es, um das sich die Menschheit schon seit langen Jahrhunderten bemüht, um in jener Zeit Mittel und Wege zu finden, die Holzhäuser feuersicher zu machen, indem man das Holz in einem Bade von Essig und gepulverter Tonerde tränkte. Diese Behandlung war unbeliebt in Stadt, das Holz gegen Feuer widerstand länger zu machen, dann aber keine ausgedehnte Verwendung gefunden haben, da in jener Zeit Essig schwer in große Mengen herzustellen und infolgedessen zu teuer war. Der Vortragende erwähnt nun die verschiedenen Versuche und Ratschläge zur Imprägnierung von Holz. Besonders durch den vollständigen Niederbrennen des Hof- und Nationaltheaters in München (1853) sind solche Versuche zahlreich unternommen worden und das beim Neubau verwendete Holz wurde mit Ammoniakalaun und Kreidemischung versehen. Die derartigen Schutzanstrich haftet mehrere Jahre und wenn er das Holz auch nicht unentzündlich macht, so hat er den Vorteil, daß das Feuer sich nur langsam ausbreitet und leicht auslöschbar ist. Etwas später fand man dann, daß Holz, welches mit anderen Salzen, z. B. Kopfsulfat oder Ammoniumphosphat behandelt wurde, dem Feuer zu widerstehen vermag; von allen Salzen scheint Zinkchlorid das wirksamste zu sein. Nun wendet sich der Vortragende dem Problem zu, Kleiderstoffe und speziell Baumwolle dauernd feuerfest zu machen, so daß selbst nach dem Waschen die Schutzwirkung bestehen bleibt. Es ist schon lange bekannt, daß durch Behandlung mit gewissen Salzen Baumwollstoffe feuerfest gemacht werden können. Zieht man z. B. nach dem Waschen den Stoff durch eine Alaunlösung oder stärkt in einer gleichhaltigen Stärke, so fängt er erst beim Trocknen nicht Feuer, aber diese Behandlung zeigt manchen Nachteil. Der Stoff staubt und nach einem ist der Schutz nur vorübergehend und nach dem Waschen nicht mehr vorhanden. Eine andere Lösung, die für die Imprägnierung empfohlen wurde, besteht aus drei Teilen Ammoniumphosphat, zwei Teilen Ammoniumchlorid und einem Teil Ammoniumsulfat in 10 Teilen Wasser. Da aber mit diesen Salzen wasserlöslich sind, hält die Imprägnierung auch nur bis zur Wäsche an und muß jedesmal erneuert werden. Außerdem muß die Wäscherin nach dem Waschgefäß immer ein Gefäß mit dieser Lösung haben, dies dürfte aber das Verfahren und die Ausgabe für die Salze steht die Anwendung dieser Imprägnierung im Haushalte der armeren Bevölkerung entgegen. Auch Natriumwolframat, welches einem Maße die Fähigkeit bereitet, damit imprägnierte Stoffe feuerfest zu machen, ist leicht wasserlöslich, den gleichen gilt für alle anderen Salze, die von Zeit zu Zeit zur Imprägnierung empfohlen wurden. Um Vortragende hat sich nun jahrelang mit dem Problem beschäftigt, wie Stoffe dauernd imprägniert werden könnten und so hat seine Versuche sperrend mit Flamedette angestellt, einem flanellartigen, sehr viel verwendeten und besonders in den dunklen Kreisen getragenen dicken Stoff. Der Vortragende demonstriert das unterschiedliche Verhalten von Kattun und Flamedette, während ersterer in gewöhnlichem Wasser abbrennt, verbrennt sich das Flamedette die Flamme rapid über die ganze Oberfläche. Infolge des zahlreichen Unglücksfälle durch Entzündungen von Flamedette ist in England die Folge sehr oder geworden und eine der ersten dazu führenden Fabriken, welche fürchtet, es dürfen die Erzeugung dieser Stoffe verboten werden, wandte sich an den Vortragenden mit der Bitte Versuche anzustellen, um den Stoff feuerfest zu machen. Der Vortragende urgte zu, obwohl es sich die Schwierigkeit der Aufgabe voll bewußt war. Das Verfahren darf nämlich die Dauer hervorgerufen und das Aussehen des Stoffes nicht verändern, das Wiederaufleben die Farben ist es, daß der Stoff durchgeschlagen oder gebrannt ist, dürfen nicht beschädigt werden. Es dürfen keine hautreizenden oder giftigen Stoffe wie Arsen, Antimon, Blei verwendet werden und auch sollen die Salzen auch nach 50maligem oder sogar öfterem Waschen bestehen bleiben. Für die allgemeine Anwendbarkeit ist ein weiteres Erfordernis Billigkeit der Verfahrens. Auch nach die Imprägnierung dem Kochen, einer Behandlung mit Seife, Bürste usw. standhalten. Es muß nun das Imprägnierungsmittel in den Faser dringen und darf nicht nur an der Oberfläche haften. Der Vortragende geht nun auf seine Versuche des näheren ein, dann Undang dieses verwirklicht ist, daß über 1000 Entflammungsproben vorgenommen wurden. Die ersten Versuche wurden mit einem Lösungsgemisch von Natriumwolframat und Alaun angestellt, da zu erwarten war, daß das sich bildende Aluminiumwolframat in der Faser nach dem Waschen noch haften würde. Leider hielt diese Imprägnierung die den Stoff zwar feuerfest wie Asbest machte, der Behandlung mit Seife und Bürste nicht stand. Versuche, durch Zusatz von Essigsäure die Wirkung zu verbessern, brachten zwar einen Erfolg, aber öfteren Waschen ging aber die Imprägnierung verloren. Es wurden die Wolframate untersucht und unter den verschiedensten Bedingungen angewandt. Am besten scheinen Zink- und Zinnwolframate der Behandlung mit Seife und Bürste zu widerstehen. Es zeigt sich aber bald, daß man mit den Wolframaten nicht zum gewünschten Ziele kommt und es wurden zum Ferrocyanide, Arsenite, Antimonate, Zinkate und Plumbate in die Kreis der Untersuchungen gezogen. Es zeigte sich, daß die dieses Resultate bei Anwendung von Zinnsalzen zu erreichen und und es gelang endlich auch, die allen Anforderungen entsprechenden Verfahren auszuarbeiten. Der Stoff wird durch eine Lösung von etwa 45° Tw. Natriumstannat getränkt, dann zu gepreßt um den Überschuß zu entfernen und mit zur Trocknung über dabei Kupfersulfat gebracht, und dieses Trocknen geschieht die Stoff in eine Ammoniumsulfatlösung von etwa 6° Tw. wird aber mit ausgepreßt und getrocknet. Nach dem angefüllten Zinnoxyd enthält der Stoff noch Natriumsulfat und dieses wird entfernt durch Passage durch Wasser. Der Stoff wird nun getrocknet und das schließen Fertigbehandlung unterworfen. Versuche unter den mäßigsten Bedingungen ergaben daß der Stoff vollständig feuerfest ist. Seife und Bürste entfernen die Schutzmittel auch nach häufigem Waschen nicht. Die Imprägnierung hält an solange der Stoff besteht. Die große Widerstandsfähigkeit gegen Wasser dürfte darauf daß das Zinnoxyd nicht bloß als unlösliche Niederschlag auf dem Stoffe haftet, sondern mit der Faser eine Verbindung eingegangen ist, die durch der schwachen Alkali geschädigt die Seife nicht angegriffen wird. Die Behandlung dieselbe auch nasse Farben nicht, daß Stoff reißt nicht, auch die empfindlichste Haut wird von ihm nicht gereizt, ja nach der Behandlung fühlt sich der Stoff weicher und angenehmer an. Was wohl am wenigsten zu erwarten war ist die Tatsache daß das Stoff [illegible] wird. Versuche die von der Handelskammer in Manchester vorgenommen worden zeigen, nämlich die Zerreißfestigkeit der so behandelten Flanellette um etwa 20% zu. Der dauernd imprägnierte Flanellette wird jetzt von der Fedrid Wolfgy Rivet and Tod in Manchester dargestellt und unter dem Namen „Nonflam" in den Handel gebracht. Trotz des hohen Preises des Zinns [illegible] jetzt mit 1050 Dollars pro t notiert und die Mitkosten dieser Behandlung nur 2 cents pro Yard. Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist nicht auf Flanellette beschränkt, alle Baumwollstoffe können auf diese Weise imprägniert werden.

Bücher-Besprechungen.

Das Materialprüfungswesen unter besonderer Berücksichtigung des am Kgl. Materialprüfungsamte zu Berlin-Lichterfelde üblichen Verfahrens. Im Grundriß dargestellt. — Unter Mitwirkung von Geh. Oberregierungsrat Prof. Dr. Martens, sowie zahlreicher Sonderfachleute herausgegeben von **Prof. Dr. F. W. Hinrichsen.** — Mit 414 Text-Abbildungen. — Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart. — Preis Mk. 14.—

Das Materialprüfungswesen nach der chemischen, physikalischen und mechanischen Seite hin hat in neuerer Zeit eine stetig zunehmende Bedeutung für das technisch-wissenschaftliche und wirtschaftliche Leben erlangt. In einem Zeitraum von noch nicht 50 Jahren haben die Materialprüfungsämter, an der Spitze das von A. Martens geleitete kgl. preußische Amt in Großlichterfelde bei Berlin einen angemessenen Aufschwung genommen. Die Hauptaufgabe der Materialprüfungsämter besteht darin, die Verfahren, Maschinen, Instrumente und Apparate für das Materialprüfungswesen des Technik zu identischen Interesse auszubilden und zu vervollkommnen. In zweiter Linie haben die Materialprüfungsämter unmittelbar die Prüfung von technischen Materialien und Konstruktionsteilen zu übernehmen, meist auf bestimmte Anträge von Behörden oder Privaten. Sowohl er die Mittel erlauben — ein Zuverlässigkeitsstellen größeres Beiträge hierfür nicht erwünscht — haben auch Aufgaben bearbeitet werden, deren Lösung an sich im wissenschaftlichen, allgemeinen oder identischen Interesse liegt. Eine Reihe von Industrien, wie die Ziegelfabriken, Zementfabriken, Fabriken heißer Leitungen etc. gehen so die Aufstellung von Normalien unter Inanspruchnahme der Materialprüfungsämter, welche kraft ihrer führenden Rolle in bis gröbsten nationalen und internationalen Verbänden für die Materialprüfungen der Technik eine Legitimation zur Festsetzung einheitlicher Prüfmethoden und von einheitlichen Lieferungsbedingungen haben. Wichtig ist noch die Sachverständigendienst, schiedsrichterliche Tätigkeit der Ämter bei gerichtlichen, Zoll- und Patentstreitigkeiten. Diese Tätigkeit kann auf Verlangen beider Parteien von den betreffenden Ämtern in Anspruch genommen, die kann über auch von den Parteien direkt vereinbart werden, unter Umgehung des Gerichts. Auf diesen Wegen dringend hinzuweisen, sollten ein lebendiges Interesse haben. Statt zu Rechtsanwälte und gerichtlich große Summen zu zahlen und schließlich, wenn Zeit und Geld verloren ist, sich von ungeeigneten technischen Sachverständigen zu wenden, ist es doch sicher zweckmäßiger, man vorherein für jeden Streitfall letztere zu vereinbaren! Im Ausland ist man in dieser Beziehung praktischer; so hat es z. B. angekommen, daß das Amt zu Berlin-Lichterfelde bei Streitigkeiten zwischen zwei ausländischen Firmen, z. B. bei Kohlenlieferungen zum Schiedsrichter eingesetzt und — unter Umgehung des Gerichts — die Analyse und Heizwertbestimmung dem Amte unmittelbar als maßgebend anerkannt wurde. Neben den vorerwähnten wesentlichsten Aufgaben der Materialprüfungsämter gehören noch zu seinen Obliegenheiten der Unterricht und die Abhaltung von Lehrgängen für Studierende der technischen Hochschulen, die Ausbildung von Herren aus der Praxis im Materialprüfungswesen, schließlich noch die Unterstützung der Sonderforschung auf bestimmten Gebieten der Materialprüfungs-

Digitized by Google

wesens durch Gewährung der Mitbenützung von Einrichtung an Inserate Forschung. Im übrigen sei auf den ersten, allgemeinen Teil vorliegenden Buches hingewiesen, in welchem die Ziele, Aufgaben und die Organisation von Materialprüfungsämtern und die Praxis des Verkehrs mit derartigen Anstalten unter besonderer Berücksichtigung der an dem kgl. preußischen Amte zu Berlin-Lichterfelde bestehenden Verhältnisse behandelt werden. — Diesem diesem, einleitenden Teil folgt der ausführliche spezielle Teil, worin auf Grund der bei Berliner Amt vorliegenden Erfahrungen die Prüfungsmethoden der wichtigsten Metalle mitgeteilt werden. Zunächst wird (von G. Pirn, E. Dyll, E. Madsady und W. Bottenhorn) die mechanische, metallographische und chemische Prüfung der Metalle als der wichtigsten Konstruktionsstoffe für das Maschinen- und Bauwesen abgehandelt. Hieran schließt sich die chemische Analyse der Erze und die chemische und mechanische Prüfung der Anstrichfarben. An zweiter Stelle stehen sodann die Baumaterialien (H. Burchartz, P. W. Hinsdorf). Darauf folgen Papier (G. Dolde) und Tinte (P. W. Hinsdorf), wonach sich die Kohlenstoffe, Kunstgummen und Fettwaren der Textilindustrie (P. Heermann) schließen. Sodann wird die Prüfung von Hilfsmaterialien (Tinten) und Wasser für technische Zwecke (Hinrichsen), weiter von Fetten und Ölen (Marcusson, Schwarz) behandelt. Für unsere Leser von besonderem Interesse ist das von B. Monowitz und P. W. Hinsdorf bearbeitete Kapitel Kautschuk, worin der Erstere die wasserhaltige Prüfung von Weichgummi, der letztere die schnellende Prüfung von Hartkautschuk und weichhaltigem Kautschuk bespricht. Es folgen noch Kapitel über Leder (von P. Mollin) und über Spritzgußstoffe (von E. Kirsady).

Das vorliegende sehr gut ausgestattete Werk, das in dem 9. Teile einen Überblick über das gesamte Gebiet des Materialprüfungswesens gibt und in dem die mechanische, physikalische und chemische Prüfung in gleicher Weise zu ihrem Rechte kommen, wird sicher viele Freunde sich erwerben. -a.

Industrielle Chemie. Unter Mitarbeit von zahlreichen Männern der Wissenschaft und Praxis, herausgegeben von Dr. R. Escales. Mit 31 Textabbildungen. — Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart. — Preis geh. Mk. 11.— geb. Mk. 13.40.

Das Buch stellt sich die Aufgabe, alles zusammenzufassen, was der Leiter eines industriellen Unternehmens wissen oder wenigstens einigermaßen übersehen muß. Es erscheint gewiß berechtigt, neben der Forschung und den speziellen Technik auch die Verwaltung der Fabriken zu berücksichtigen und dürfte das vorliegende Buch Männern unserer Leser willkommen sein. -a.

Lehrbuch für Macramé-Knüpfarbeit. Von Elfriede Hantz, Zeichnerin, Barmen.

Die Ausführung von Knüpfereien war von jeher eine der reizvollsten Techniken, an der sich besonders Frauenhände gern versuchten. Elfriede Hantz, die Verfasserin des im vorigen Herbst erschienenen Werkes „Neue Muster für Macramé-Knüpfarbeit" (siehe oben) wieder im Verlage von G. Hirzel in Leipzig ein Lehrbuch unter obigem Titel erschienen (Preis 1.50). Das uns vorliegende sehr gut ausgestattete Büchlein gibt einen geschlossenen Lehrgang der Technik und daran anschließend eine Fülle leicht lohnender und vielseitiger Muster für allerhand Gebrauchsgegenstände. Das Buch dürfte jeder Schule wie auch Privaten und Privatlehrerinnen zur Anschaffung zu empfehlen werden; es eignet sich vorzüglich für den Handarbeitsunterricht.

Patent-Bericht.

Kunstseide (Patentklasse 29a und b).

Oberflächenhaften Patent 342019. Verfahren zur Herstellung von Fäden A. G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Fäden, insbesondere Zellulosegebilden. Es ist bekannt, daß die bei der Kunstseidefabrikation abfallenden Hydrate bestimmter Zusammensetzung sich in Ameisensäure ohne Zusatz eines Kondensationsmittels nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter Verseifung zu einer technisch wichtigen Lösung von Zellulosetriformiat in Ameisensäure verarbeiten lassen. Gewöhnlich gebleichte oder mercerisierte Zellulose löst sich unter diesen Verhältnissen nicht. Es hat sich nun gezeigt, daß man bei Verwendung eines Gemisches von Ameisensäure und konzentrierter Phosphorsäure auch gewöhnliche Zellulose in Lösung bringen kann. Auch die als Abfälle von der Kunstseidefabrikation bekannten Zellulosehydrate gehen unter diesen Umständen in Lösung, möglicherweise unter Bildung neuer unreiner Komplexe. Es ist auch bekannt, daß Essigsäure und Phosphorsäure geeignet sind, Lösung von Zellulose zu bewirken. Demgegenüber besitzt das Gemisch Phosphorsäure-Ameisensäure nicht nur den Vorteil größerer Billigkeit, sondern die Lösung geht leicht schon in einigen Stunden vor sich. Es werden z. B. in 1 kg Ameisensäure (ca. 99%ig) vermischt mit 1 kg konzentrierter Phosphorsäure 200 g entfettete, schwach gebleichte Baumwolle eingerührt. Nach einigen Stunden hat sich ohne weiteres Rühren die Zellulose in eine sirupöse viskose Flüssigkeit verwandelt. Ersetzt man die Baumwolle in diesem Beispiele durch Kunstseidenabfälle, so entsteht in der halben Zeit schon ein nur leicht gefärbter Sirup. Die Lösungen sollen in üblicher Weise zu Fäden usw. verarbeitet werden. S.

Pressdüsenhaften Patent 342019. Société anonyme „La Pulp Artificielle". Vorrichtung zur Behandlung von Stoffen, insbesondere von Pflanzenfasern, besonders zur Herstellung von Alkalizellulose. Die Vorrichtung ist besonders best. zur Behandlung von Stoffen mit ätzenden Flüssigkeiten, bei der man das Berühren des mit der Lauge getränkten Stoffs vermeiden will, z. B. bei der Herstellung der Alkalizellulose für die Erzeugung von Viskose. Die Vorrichtung besteht aus einem Troge für die Tränken und aus einer Presse. Beide Teile sind so mit einander verbunden, daß man die zu behandelnden Stoffe die gewünschte Zeit in der Lauge pressen und der Überschuß in Lauge entfernt werden kann, ohne daß zwischen dem Tränken und dem Pressen die Stoffe aus dem Troge entfernt werden müssen. Der Trog A (Fig. 1) ist durch beweglich gelochte Platten C in eine Anzahl Abteilungen geteilt. Die Platten C sind mit Teilgern T geführt, die auch dem Preßkopf F zur Führung dienen. Die Heizstoffblätter, die mit der Lauge behandelt werden sollen, werden zwischen die Platten C gelegt, die durch die Führungen T in ihrer Lage gehalten werden. Die Platten C werden durch bewegliche überlappte gelochte Platten E in geeigneten Abständen nebeneinander gehalten. Das Pressen geschieht durch den hydraulisch bewegten Preßkopf F. Die Bewegung der Presse wird begrenzt durch Anschläge D, die

Fig. 1

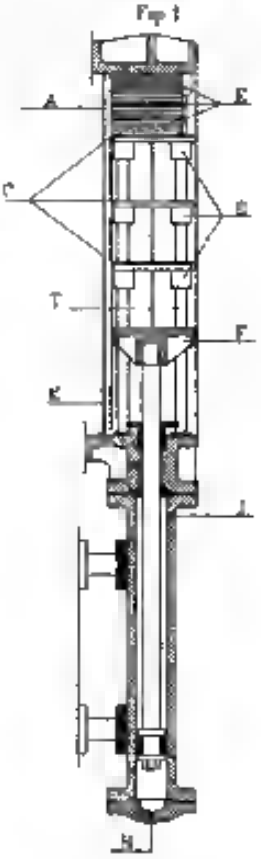


Fig. 2

von den Platten C getragen werden oder unabhängig von den Platten auf den Führungen T ruhen. Die Vorrichtung arbeitet in folgender Weise: Die zu tränkenden Blätter werden in kleinen Paketen zwischen die beweglichen Platten B gelegt und diese in die Zwischenräume zwischen den Platten C eingelegt. Dann läßt man die Lauge in den Trog A ein und läßt sie die nötige Zeit einwirken. Hierauf steigt man die Presse an. Bei Vorwärtsbewegung wird gebremst, wenn die Platten C und der Preßkopf F in Berührung mit den Anschlägen D kommen. Figur 2 zeigt das Ende des Trogs A nach vollendeter Pressung. Der Überschuß an Lauge fließt durch die Öffnung K am Boden des Trogs A ab. Der Preßkolben geht dann zurück und die Heizstoffblätter werden zugleich mit den gelochten Platten E aus dem Troge entfernt. H und J sind die Öffnungen zur Zuführung und Ableitung des Druckmittels, das den Preßkolben bewegt. S.

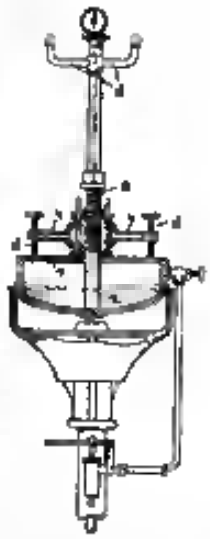
Pressdüsenhaften Patent 443021. Vereinigte Kunstseidefabriken A. G. Verfahren zur Herstellung sehr glänzender Fäden. Filme oder anderen Produkten aus Viskose mittels einer Spinndüse aus einer verdünnten Salzlösung und Schwefelsäure. Saure Spinnbäder sind bei der Fällung einer Hülsen Xanthogenatfäden aus Viskoselösung und bei der nachfolgenden Überführung der Xanthogenate in entsprechende Zellulosehydrat bereits vorgeschlagen worden, es ist jedoch über die Natur dieser Fällbäder nichts bekannt geworden, auch nicht darüber, welche Mengen Säure zugesetzt werden müssen, damit man einen brauchbaren glänzenden Faden erhält. Die Verwendung gesättigter Salzlösung, die mit Säure versetzt ist, gibt nicht in allen Fällen ein brauchbares Produkt. Nimmt man z. B. wie es bekannt ist, Schwefelsäure und Salz darin Sättigt, so daß der Gehalt an freier Schwefelsäure etwa 20% beträgt, so erhält man sofort einen Zellulosehydratfaden, der unlöslich im Wasser ist und keinen Glanz zeigt. Nimmt man weniger Schwefelsäure und gibt z. B. ein gesättigtes Natriumsulfatlösung 6—7% Schwefelsäure, so bildet sich kein unlösliches Zellulosehydrat, sondern es wird Viskose ausgesalzen. Es scheidet sich aber Schwefel aus und man erhält auf den oberen Schichten des Produktes einen bläulichen Belag. Läßt man den Schwefel weg, so ergeben sich matte Stellen, die den Glanz des

Endprodukten beeinträchtigen. Schwachen Ammoniakgehalt der gesättigten Salzlösung soll z. B. 0,5% Schwefelsäure 18% die Fällung nur sehr langsam entziehen. Alle diese Uebelstände aber sind vermieden, wenn man die gesättigte Salzlösung mit 1—5% Schwefelsäure versetzt. Wenn man z. B. in 100 Teilen Wasser 16 Teile neutralen Natriumsulfat löst und zu der Lösung 1—4 Teile Schwefelsäure von spez. Gew. 1,84 setzt, so erhält man ein Spinnbad, welches eine rasche Fällung des Xanthogenats gibt ohne Abscheidung von Schwefel auf der Oberfläche des Produktes. Um das Produkt in unlöslichen Zellulosehydrat überzuführen, verfährt man in der gebräuchlichen Nachbehandlung, z. B. erhitzt man es oder behandelt mit einem Brei von Salpeter und Kochsalz oder einem analogen Mittel. Das Endprodukt ist außerordentlich glänzend, fest und elastisch. S.

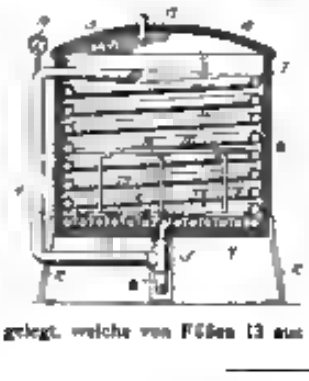
Pierrlarbe Maasen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 251734 v. 30. III. 1911. Robert Darry in Singapore. Vorrichtung zum Räuchern von Kautschukmilch. Die Heiz- und Räucherkammer in der der Milchsaft zum Gerinnen gebracht wird, ist von Wänden A, A¹, A², A³ und von dem Dach A⁴ eingeschlossen. Die Wärme und der Rauch werden in einer Feuerung B erzeugt und durch einen Zug B¹ in ein Verteilgehäuse B² geleitet, das eine Kippe B³ enthält und durch einen Stutzen B⁴ mit einem schrägen Rohr B⁵ in Verbindung steht, das zweckmäßig aus verzinktem Eisenblech besteht. Dieses Rohr B⁵ ist an der Unterseite seiner ganzen Länge nach mit einer Anzahl kleiner Löcher versehen, und der Stutzen B⁴ ist derart lose in die Kammer B² eingesetzt, daß er sich bei Bewegung der Röhre B⁵ darin bewegen kann. Unter der Röhre liegt eine schräge Blende C mit einem Ableitungsrohr C¹, das außerhalb des Räucherkammer mündet. Der Kautschuksaft wird mittels eines schrägen endlosen Bandes D in die Räucher- und Heizkammer eingebracht. Das Band ist innerhalb der Kammer um Scheibe D² gelegt, deren Lager D³ in Führungen D⁴ verschiebbar sind. An den Lagern der Zapfen D³ greift ein Hebel D⁵ an, der ihre eine Scheibe D⁶ läuft und an seinem freien Ende ein Gewicht D⁷ trägt. Außerhalb der Kammer ist das Band D über eine Scheibe E geführt, für den Hindurchgang der Bandes D sind in der Wand A der Räucherkammer schlitzförmige Oeffnungen angebracht. Unter der Scheibe E befindet sich ein Trog E¹, der mit der Kautschukmilch gefüllt ist und von einer Spindel E² getragen wird. Die Spindelmutter sitzt in der Nabe des Handrades E³ so daß der Trog E¹ durch Drehen dieses Handrades entweder gegen das Band D gehoben oder gesenkt werden kann. Dem Behälter (E) wird die Kautschukmilch aus einem Vorratsbehälter zugeführt, das mittels einer vom Antrieb Im das endlose Band (D) bewegten Vorrichtung so gekippt wird, daß die dicht dem Behälter (E²) ungefähr in derselben Menge zuströmt, wie sie danach von dem Förderbande D) entnommen wird. Eine Vorrichtung zum Verstellen des Rohres B⁴ besteht aus einem Hebel H, der bei H¹ gelagert und mit einem Handhebel H² versehen ist. Mit dem freien Ende des Hebels H ist das Rohr B⁴ durch eine Lenkstange H³ verbunden. Durch eine Lenkstange H⁴ steht Hebel H⁵ mit einem Arm H⁶ eines zweiten Hebels H⁷ in Verbindung, der durch Stange H⁸ auf das Rohr B⁵ wirkt. Beim Betriebe wird der Saft aus dem Vorratsbehälter in den Trog E¹ eingeführt, bis die Außenkante des Bandes D gerade den Flüssigkeitsspiegel berührt und sich mit einer dünnen Schicht belädt. Das zum Kippen des Behälters dienende Getriebe ist so eingestellt, daß der Saft aus dem Behälter dem Trog E¹ ungefähr in demselben Maße zugeführt wird, wie er daraus durch das Band D entnommen wird. Das Band D trägt den aufgenommenen Saft in die Räucherkammer, die durch den einströmenden Rauch auf ungefähr 38° C. erwärmt worden ist. Der durch die Oeffnungen des Rohres B⁵ austretende Rauch stößt gegen die Blende C und wird dadurch zum größten Teil der in ihm enthaltenen Feuchtigkeit der Naphthalins und dem Ruß befreit. Der so gereinigte Rauch trifft sodann auf den vom Bande D mitgeführten Saft, so daß der Kautschuk zu einer festen Schicht erstarrt. Aus dem Trog E¹ wird sodann eine neue Menge Kautschukmilch aufgenommen, die sich auf die neue, genannte Schicht auflegt. Ist eine genügende Menge Saft auf dem Bande D zum Gerinnen gebracht worden, so wird sie davon abgestreift und in der üblichen Weise weiterbehandelt. H.

Fassadirrhen Patent Nr. 442436. Georg Luigi Pauer in Oesterreich. Vulkanisierungseinrichtung. Unter dem Deckel 1 des Dampfkessels 2 sind an einer Spindel 3 mehrere drehbare Arme 4 übereinander angeordnet, die eine Anzahl von Muttern zur Aufnahme von Preßschrauben 5 tragen. Der zu vulkanisierende Gegenstand, z. B. ein Radreifen, wird mit dem zu behandelnden Teile auf den Deckel 1 gelegt und mittels einer der Preßschrauben 5 angedrückt. Das Gutes hängt hierbei zweckmäßig auf den Armen 4. H.

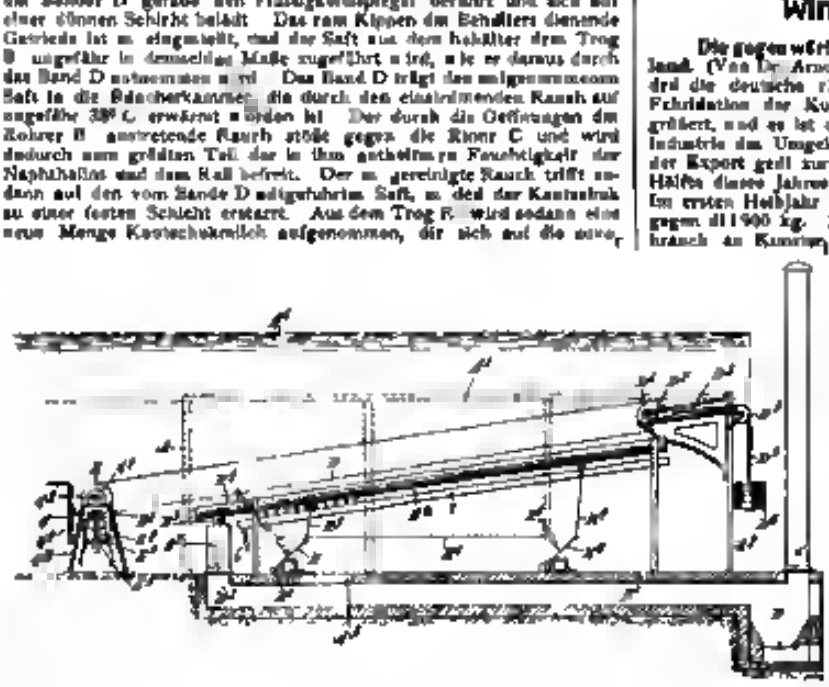


Amerikanisches Patent Nr. 1039284. Alexander C. Hopkins und Hannah M. Morgan in Frankfurt (Indiana) V. St. A. Vulkanisierkessel. Der Kessel enthält am Boden eine Rohrspirale 4, welche mit dem Rohr 7 das in Schraubenwindungen innen am Kesselmantel entlang geführt ist, in Verbindung steht. Zwischen den Rohren und den Kesselwandungen sind Asbestauskleidungen 8, 9 angebracht, auch der Deckel 3 ist mit einer solchen Schicht 10 bedeckt. An das Dampfzuführungsrohr 4 ist ein T-Stück 4 angeschlossen, der unmittelbar mit der Spirale 6 und durch Rohr 11 mit dem Rohrsystem 7 verbunden ist. Die zu vulkanisierenden Gegenstände werden auf eine Platte 14 gelegt, welche von Füßen 13 aus Draht getragen werden. H.



Wirtschaftliche Rundschau.

Die gegenwärtige Lage der Kunstseiden-Industrie in Deutschland. (Von Dr. Arnold Kuntzsch, Chemnitz.) Wir sind es gewohnt, daß die deutsche chemische Industrie, zu deren Gebiet auch die Fabrikation der Kunstseide gehört, ihren Export fortdauernd vergrößert, und es ist daher zu verwundern, daß seit Jahren in dieser Industrie das Umgekehrte der Fall ist. Der Import wächst erheblich, der Export geht zurück. Der Import von Kunstseide in der ersten Hälfte dieses Jahres betrug 1 187 000 kg, der Export nur 276 300 kg. Im ersten Halbjahr 1911 war der Import 729 500 kg, der Export dagegen 411 900 kg. Man kann als Erklärung angeben, daß der Verbrauch an Kunstseide fortdauernd im Wachsen begriffen ist, aber diese Erklärung allein genügt nicht, denn die deutschen Fabriken haben auch ihre Fabrikation vergrößert. Es ist klar, daß hier Verhältnisse anderer Art eine Rolle spielen müssen, die im folgenden auf Grund des bisherigen Entwicklungsganges auch für diejenigen Leser, welche dieser Industrie fernstehen, dargelegt werden müssen. Es ist wenig bekannt, daß die Anfänge der praktischen Verwendung der Kunstfäden in der elektrischen Industrie zu suchen sind. Während sind Graf Chardonnet in Frankreich noch vergeblich bemühte, durch Auflösung der Zellulosewunde einen Faden herzustellen, welcher in der Textilindustrie verwendet werden konnte, hatten Weston in Amerika und William Swan in England derartige Fäden nach Verkohlung in den Glühlampen verwendet. Noch heute werden die Fäden der Kohlefadenlampen hauptsächlich aus diesem Material hergestellt. Im Jahre 1890 wurde die erste Fabrik nach dem Charbonnet-System in Besançon eingerichtet. Die neue



fabrikation benutzte neue Maschinen, die erst erfunden werden mußten und so hat es mehrere Jahre gedauert, bis sie Erfolg aber der dann umso überraschend groß war und erhielt bis in den letzten Jahren ein Rückgang der Erträgnisse stattfand. Die erste Kunstseidefabrik wurde in deutsche Hände übergeführt 1894 in Chedde und die zweite 1895 in Spreitenbach, beide bei Zürich errichtet worden. diese Fabriken gingen im Jahre 1909 an die Vereinigten Kunstseidefabriken in Frankfurt a. M. über. Auch von diesem Unternehmen, welches nach einem unbesse ten Chardonnet-System arbeitet, weiß man, daß es jahrelang erst keine Dividenden gezahlt hat, welche in den letzten Jahren allmählich zurückgingen. Von ersten der deutschen Generaldirektion der Sprengstoff- und Pulverfabriken unter Führung der Dynamit Akt.-Ges. vormals Nobel & Co. und den Vereinigten Köln Rottweiler Pulverfabriken wurde im Jahre 1904 eine Kunstseidefabrik nach dem Chardonnet Verfahren in Jülich errichtet und wenn auch die Erträgnisse dieser Fabrik öffentlich nicht bekannt sind, so ist doch immerhin daß der Verlust ein äußerst geringer ist, wie der berühmte Alfred Nobel schon sich auch in den letzten Jahren seines Lebens für Kunstseide interessiert zu haben, denn seine letzte Erfindung besteht sich auf eine Düse welche zum Versponnen von Kunstseide ein dienen wurden ist. Ganz anders, als hier geschildert liegen die Verhältnisse der Chardonnet-Fabriken in Belgien, denn diese sind noch jetzt in der Lage sehr hohe Dividenden zu zahlen. Es ist bereits in der Öffentlichkeit erwähnt worden, daß Belgien durch geringe Preise für Alkohol und Äther welche für die Auflösung der Kolloidumwolle benutzt werden bisher wesentlich billiger fabrizieren konnte als Deutschland und der oben erwähnte Import von Kunstseide ist hauptsächlich Chardonnet-Seide aus Belgien. Im Jahre 1899 existierten zwei Fabriken nach einem ganz neuen Systeme auch eine in Rheinland und die andere in Niedermorschweiler im Elsaß, beide gehören jetzt zu den Vereinigten Glanzstoff Fabriken in Elberfeld, deren mäße gewöhnlich Erfolg sich bei dem beiden Stand aller Aktien demselben. Die technische Grundlage dieses Unternehmens war die Verbesserung einer schon früher bekannten Verfahrens, Barmwolle in ammoniakalischer Kupferlösung aufzulösen, wobei man eine Lösung erhält die treffend als nerglanzbar bezeichnet wird. Man hat angenommen daß ein Patent der Chemnitzer Fabriken den großen Erfolg dieses Unternehmens begründet hat, aber er dann als noch jüngerer angenommen werden, daß die Verbindung des Geldinstituts mit mannigfaltigen technischen Kräften diesen Erfolg herbeigeführt hat. Es sei hier nebenbei bemerkt daß die Beteiligung der Banken in der Entwicklung der Industrie in Deutschland, die man in diesem Maße weder in England noch in Amerika kennt, die Wirkung gehabt hat, daß Deutschland in einzelnen Industriezweigen eine mehr überragende Stellung einnimmt. Die Kupfer-, noch Pan yields genannt, hat eine dritte Bewerbung stellen die Chardonnet-Seide. Solange die Glanzstoff Fabriken auf guten Preise hielten, hat sich die Konkurrenz für die Chardonnet Fabriken sehr fühlbar gemacht, aber auch die neuen Chardonnet-Fabriken die Preise verändern können die deutschen Fabriken in die oben geschilderte Lage. Es würde zu weit führen auf die verschiedenen Verfahren Untersuchungen einzugehen, weil die die Verwendung einer anderen Rohstoffe als Baumwolle und Zellstoff der Hülsen zum Gegenstand ihrer Unternehmungen gemacht haben, und es sei nur kurz erwähnt daß diese Gebilde in Verfahrensgängen sind und nicht wenig dazu beigetragen haben. Untersuchungen auf diesem Gebiete in Mülhausen zu belegen. Vor beiden 20 Jahren hatten zwei hervorragende englische Chemiker Cross und Bevan die Entdeckung gemacht daß Zellulose u. B. Sulfitzellulose in geeigneter Weise mit Alkalien oder Salzen, mit Schwefelkohlenstoff eine lösliche Verbindung zu bilden. Die Auflösung dieser Körper hat die erforderlichen Eigenschaften einer zähflüssigen Masse, welche in geeignetem Flüssigkeiten zum Erstarren gebracht werden kann, das Sulfit, mit dem daraus Kunstseide herstellt. Wenn es statthaft wäre, eine chemische Verbindung als Innerhaft zu bezeichnen, so würde dieser Ausdruck hier sehr passend sein. Die Schwierigkeiten waren indessen Fabrikanten groß, daß die Fundamentalgebiete von Cross und Bevan erloschen waren, ehe es möglich wurde, nach dem Viskose-Verfahren, was die neue Bezeichnung lautete, eine brauchbare Kunstseide herzustellen. Die englische Firma Courtaulds & Co. hat das Verdienst, durch große Ausdauer einen Erfolg erzielt zu haben, während in Deutschland trotz der vielen Mittel welche Fürst Donnersmarck seiner Fabrik in Sydowsaue zur Verfügung gestellt hat, noch ein fünfjähriges Produkt auf den Markt gebracht wurde. Um zu verstehen wie den Einfluß das neue Verfahren auf die Preisgestaltung im Kunstseidemarkt habe, mögen wir der erwähnt daß der Materialverbrauch auf Herstellung von 1 kg Kunstseide nach dem Chardonnet Verfahren in Deutschland 7 Mk. kostet, nach dem Viskose-Verfahren aber nur 2,25 Mk. Auch die Kupfer Seide stellt sich erheblich höher in den Herstellungskosten und da dieser keine bedeutenden Vorzüge vor der Viskose hat, so muß man zum Schluß kommen, daß sowohl die Kupfer als auch die Chardonnet-Seide ihre Existenzberechtigung verloren haben. Unter diesen Umständen ist es verständlich daß die Vereinigten Glanzstoff Fabriken die Patente des Fürsten Donnersmarck erwerben dürfen und die Folge sind die obigen Fusionsgebilde. Wie es Sydowsaue nicht gelungen war, das gelang in anderen Fabriken in Deutschland. Die Vereinigten Kunstseidefabriken in Frankfurt a. M. hatten schon frühzeitig die Bedeutung des Viskose-Systems erkannt, näher Verbesserungen darin gemacht und gegenwärtig die Fabrikation in großem Maßstabe mit Erfolg aufgenommen. Auch die Fabrik von Küttner in Pirna (Elbe) fing an, eine erfolgreiche Viskose-Seide herzustellen. Bei den oben erwähnten Patentkämpfen handelt es sich nicht mehr um hundertfältige Gebiete die direkte verfilzen sind, sondern um die Herstellung einer besonderen Flüssigkeit, in welcher die Fäden zum Entnehmen gebracht werden, das angenommen sind. Mag der Ausgang dieses Prozesses sein wie er will, es ist er doch vom technischen Standpunkte aus näher daß die Herstellung einer guten Seide nach dem Viskose Verfahren keine Monopol werden wird, sondern bessere Fabriken als die gegenwärtige Sie tobjekt in Aussicht stehen. Es entsteht nun die Frage: Wie wird sich die nächste Zukunft der Kunstseide-Industrie gestalten? Ist ein neues Verfahren zu Sicht, welcher eine weitere Umwälzung herbeiführen könnte? Diese Hilfen Frage muß mit Nein beantwortet werden. Es ist erstens früher erwähnt worden, daß das Ausgangsmaterial großenteils nur Zellulose ist, es handelt sich also nur um die Möglichkeiten der Auflösung dieses Stoffes. Nach dieser Richtung hin ist von Chemikern in den letzten Jahren unermüdlich gearbeitet worden. Das Ideal einer einfachen Verfahrens wäre die Auflösung von Zellulose in Alkali, ohne Mitwirkung von Schwefelkohlenstoff, über beiden guten das Zellulose welche sich derartig lösen lassen, keine brauchbaren Fäden. Am meisten Hoffnung hat erwecken und von der Verbindung der Zellulose mit Essigsäure gemacht die ebenfalls von Cross und Bevan unternommen worden ist. Vom Standpunkt der Fabrikanten hat er etwas Verlockendes, die Essigsäure in dieser Verbindung als Kunstseide verkaufen zu können. Jedoch das Verfahren ist sehr teuer und die Fäden haben nicht die Eigenschaften, welche man von der Seide erwartet muß. Dadurch bietet diese Verbindung große Aussichten in der Herstellung von photographischen Filmen und die gefährliche Zellulosefilme zu ersetzen. Das Viskose-Verfahren ist nun vervollkommnet und wesentlich vollständig durchgearbeitet, bei hinreichender Billigkeit die Zukunft und bei für Deutschland von ganz besonderem Interesse denn es bietet uns die Möglichkeit, die ausländische Konkurrenz die Spitze zu bieten. Aus den eingangs erwähnten Zahlen über Import und Export und zum nachmaß, daß uns die Hälfte der im Lande verbrauchten Kunstseide in Deutschland erzeugt wird. Dabei steigt der Konsum fortdauernd. Es ist also jetzt der Zeitpunkt gekommen in welchem die deutsche Industrie ihre Produktion verdoppeln kann um vom Auslande unabhängig zu werden. (Allg. Zig. Chemnitz.)

Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G., Reichenbach. Der „Frankf. Zeitung" vom Neujahrsabend entnehmen wir folgende Mitteilungen: „Der starke Angebot die in die letzten Tagen in den Aktien dieses Unternehmens hervorgetreten ist hat in den Kreisen der Aktionäre ziemlich großes Aufsehen erregt, zumal die Notiz in der dortigen Börse gestrichen werden wurde. Allerdings sind die Aktionäre der Unternehmens an starke Kursschwankungen gewöhnt. In den Jahren 1905 und 1906 waren der Kurs auf über 500 gestiegen, im August 1910 sank er die 111 106 Proz. Ende 1911 ist unter dort, um dann zum April d. J. wieder auf 190 Proz. zu steigen. Gestern Abend wurde er bis auf die Berichtigung und dann wieder auch noch wesentlich niedriger gestellt haben, wenn die Notiz nicht gestrichen worden wäre. Das Abendblatt erwähnte Gerüchte daß das Unternehmen von seiten ihrer Bankverbindungen der Kredit gekündigt worden sei bestätigt sich nicht. Tatsache ist es daß die Gesellschaft wegen einer Krediterweiterung mit ihrer Bankverbindungen hauptsächlich Bank für Handel und Industrie in Darmstadt) sich ins Benehmen gesetzt hat und diese Verhandlungen noch unscheinbar endlich endgültig gestellt. Ende 1911 betrug die Bankschuld der Gesellschaft Mk. 1,9 Mill. (davon Mk. 0,69 Mill. sonstigen Kreditoren), gegen welche eine Sicherungshypothek gegeben wurde. Inzwischen sind durch die Betriebsumgestaltung der Gesellschaft die bedeutend von ihrem früheren Spritzverfahren zum Viskose-Verfahren übergeht, offenbar neue Mittel nötig geworden, um deren Beschaffung es sich jetzt handelt. In der neuen Fabrikation wurde die Gesellschaft bekanntlich noch durch Anlehnung großer gehindert, die ersten Instanz gegen die Gesellschaft entschieden wurden sind, daß der ein gegen dieses Urteil Berufung eingelegt. Inzwischen wurde dadurch zweifellos im laufenden Jahr auch der Ertrag das Geschäftsjahr beeinträchtigt. Bekanntlich hat die Gesellschaft, nachdem ihre Dividende von 35 Prozent in den Jahren 1901 und 1905 später allmählich auf 20, 15, 10 und 5 Prozent reduziert wurde, im Jahre 1911 mit einem Verlust von Mk. 1 154 305 und im Jahre 1911 mit einem Verlust von Mk. 1 501 abgeschlossen. Für beide Jahre wurde der Verlust aus der Reserve gedeckt, die sich dadurch auf Mk. 234 516 reduzierte. Wie die Gesellschaft im 1912 geschrieben hat darüber Angaben noch keine bestimmten Daten vor. Schon vor einiger Zeit wurde mitgeteilt, daß eine Dividende wahrscheinlich nicht zur Verteilung kommen wird. Jetzt verlautet, daß darüber hinaus das laufende Jahr voraussichtlich einen Verlust bringen wird, und nach Aufzehrung der Reserven ist eine Unterbilanz zu erwarten. Gegenwärtig sind die Geschäfte wie gesagt gut, wir Aufträge gut verstehen, und beurteilt die Direktion die Aussichten für die Zukunft günstig. Wir hören auch daß der bisherige Direktor Becker Ende dieses Jahres einige Freundschaftliche Übereinkommen zum seinen Sitz hat verlassen hat. — Das Verhältnis zwischen der Gesellschaft wegen des Erwerbs ihres Bankkredit ist nicht definitiv abgeschlossen, aber dieses wird voraussichtlich noch an dem Zustandekommen des neuen Kredit nicht mehr zweifeln. Dadurch wird die Gesellschaft in die Lage versetzt werden, die Umgestaltung

Digitized by Google

ihren Betriebseinrichtungen weiter durchzuführen. Bekanntlich hat die Gesellschaft bis vor kurzer Zeit nach dem Nitrocellulose-Verfahren gearbeitet. Dieses Rohstoffbild ist aber durch die starke Steigerung der Spirituspreise sehr in Frage gestellt geworden. Infolgedessen hat sie damit beschäftigt, ihren Betrieb nach dem Viskose-Verfahren umzustellen. Das ist für einen Teil der Betriebe bereits geschehen, während das größte Teil des neuen Viskose-Betriebes erst ähnlich im Laufe des Jahres 1913 in Gang gesetzt wird. Einstweilen wird aber auch noch nach dem alten Nitrocellulose-Verfahren, für das noch ziemlich große Aufträge vorliegen, gearbeitet. Durch Verfahren ergebe an dem gegenwärtigen Preise uns einen geringen Nutzen, immerhin reichen die vorliegenden Aufträge nicht aus, um den Viskose-Betrieb einen sehr bedeutenden Gewinn lassen. Was nämlich bereits erwähnt ist der Patentprozeß, der in Bezug auf das Viskose-Verfahren gegen die Gesellschaft angestrengt worden war, in erster Instanz zu ihren Ungunsten entschieden worden, worauf die Gesellschaft Berufung eingelegt hat. Jedoch wird mitgeteilt, daß das Verfahren, nach dem die Gesellschaft arbeitet, von dem Urteil dieses Prozesses vollständig unabhängig sei. Es handelt sich dabei aber ebenfalls um ein Viskose-Verfahren, jedoch dürfte die Gesellschaft dafür ihre eigenen Patente, so daß ihr Verfahren sich absolut nicht mit dem der übrigen Viskose-Gesellschaften deckt. In den Kreisen der Gesellschaft nimmt man an, daß die Prozeß-Entscheidung zu ihren Gunsten ausfallen wird. Aber auch wenn das nicht der Fall sein sollte, werde die Gesellschaft dadurch in ihrem neuen Fabrikationsverfahren in keiner Weise behindert. Dann wird gesagt, daß die Selbstkosten dieses neuen Verfahrens kaum verschieden seien von denen der übrigen Viskose-Fabriken. Das Viskose-Geschäft der Gesellschaft wird in der Zeit der Versuche naturgemäß noch nicht ganz vollwertig sein, und sind deshalb zunächst große Verluste angesammelt haben. Jetzt soll es aber angeblich auf voller Höhe sein. Als sehr günstig wird in den Kreisen der Gesellschaft angesehen, daß die Nachfrage nach Kunstseide seit geraumer Zeit stark gestiegen ist und für das Fabrikat sich immer weitere Absatzgebiete erschließen. Immerhin wird man abzuwarten haben, ob es der Gesellschaft möglich sein wird, sich wieder derart zu heben, daß sie gegenüber den alten eingeführten Unternehmungen vollständig konkurrenzfähig sein wird. Die „Berliner Zeitung" schreibt: Das überraschende gewaltige Kursturz der Aktien dieses Unternehmens und besonders die ungünstigen Gerüchte über seine allgemeine Lage haben Veranlassung zu einigen fachmännischen Erklärungen, welche die Sache in einem anderen Lichte erscheinen lassen und auch die Aktionäre interessieren dürften. Es mutet in den rheinischen Fabrikantenkreisen, wo man sich ebenfalls zahlreiche Aktionäre befinden, sonderbar an, daß erst jetzt die schwierigen Existenzbedingungen aus Spanien gemacht und hauptsächlich mit der geldlichen Lage des Unternehmens begründet werden. Demgegenüber ist es in den Kreisen der Verbraucher eine seit Jahren hinlänglich bekannte Tatsache, daß der Rückgang des Unternehmens in erster Linie durch die fortgesetzten Schwenkungen in der Herstellung und damit in der Beschaffenheit der Erzeugnisse verursacht ist. Die angekündigte Aenderung in der Leitung wird daher in Fachkreisen für die einzig richtige und seiner Zeit erwartete Maßnahme angesehen, um wieder einen gutartigen Aufschwung herbeizuführen, weil einzig und allein ein nach allen Richtungen als wandelbares Erzeugnis die Gesellschaft heute auf die Ketten ihrer Wettbewerbsunternehmer den Platz einnehmen dürfte, die sie in früheren Jahren besessen hat. Auch die Erweiterung der nach dem Viskose-Verfahren arbeitenden Abteilung dieser Firma — deren Erzeugnis „Lunit" nunmehr im Markte bekannt ist — entspricht dem Bedürfnis der Wirtschaftskreise und dürfte ebenfalls zur günstigen Prosperität des Unternehmens beitragen.

„Pirnaeser Kunstseidenfabrik, Aktiengesellschaft" in Pirna. Die Generalversammlung vom 30. September 1912 beschlossen, 1. das Grundkapital um fünfhunderttausend Mark, also auf eine Million Mark, durch Zusammenlegung der Aktien von 3:2 herabzusetzen, 2. das Grundkapital um fünfhunderttausend Mark durch Ausgabe von fünfhundert Stück auf den Inhaber lautende Vorzugsaktien von je tausend Mark, also auf eine Million fünfhunderttausend Mark, wieder zu erhöhen. Die Vorzugsaktien erhalten 6% Vorzugsdividende aus den Rande auf Nachforderung derselben, deren Dividendenberechtigung beginnt erst mit dem 1. November 1912 und auf das laufende Geschäftsjahr. Von dem darüber hinaus etwa hinzu Reingewinn erhalten die Stammaktien ohne das Recht der Nachforderung 4% Dividende. Der dann und verbleibende verteilbare Reingewinn wird gleichmäßig auf Vorzugs- und Stammaktien nach dem Nennbetrag verteilt, und zwar für die Vorzugsaktien anteilig beginnend mit dem 1. November 1912. Bei Auflösung der Gesellschaft erhalten die Vorzugsaktionäre den Nennbetrag mit 100%. Alsdann erst erhalten die Stammaktien ihren Nennbetrag mit 100%. Der etwaige noch zu verteilende Rest wird gleichmäßig nach dem Nennbetrage verteilt. Sobald die Stammaktionäre einmal 4 laufende Geschäftsjahre hintereinander je 4% Dividende tatsächlich erhalten haben, erlischt ohne weiteres die Vorzugsrechte der Vorzugsaktien und es werden dann Vorzugs- und Stammaktien in jeder Hinsicht gleichgestellt.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 439, Zellhornplatten: Zollfrei à 50 und 100 Mk für einen Doppelzentner. Es sind sechs Musterschnitte von Zellhornplatten vorgelegt. Sämtliche Proben zeigen eine perlmutterähnliche Musterung und irisierenden Glanz, sie sind jedoch in der Masse mit bunten Farben gefärbt, so daß sie da als Perlmutternachahmungen nur Waren angesehen werden können, die sowohl den dem Perlmutter eigentümlichen irisierenden Glanz als auch die dem Perlmutter eigentümliche Farbe besitzen, als Perlmutternachahmung nicht bezeichnet werden können. Nach dem Gutachten eines Sachverständigen sind die Muster 1 bis 5 beiderseitig roh, während Muster 6 auf der einen Seite poliert ist. Deshalb sind zu verzollen: Muster 1—5 als rohe Platten aus Zellhorn nach der Tarifnummer 439 mit 4 Mk. und Muster 6 als polierte Platte aus Zellhorn nach der Tarifnummer 439 mit 100 Mk für einen Doppelzentner. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhorn", Ziffer 1 und 2 und Anmerkung. Verwendungszweck: Herstellung von Musterbeilagen, Bilderrahmen u. dergl. Herkunftsland ist Frankreich.

Tarifnummer 47. Dipentenpasta. Zollfrei. Die als französischer Dicktrepentin bezeichnete Ware ergab ist eine grünliche gelbe Masse mit angenehmem, terpentinähnlichem Geruche. Ihre physikalisch-chemische Untersuchung hat folgendes ergeben: a) Brennungsermittelung bei 20° C. 1,521. b) Menge des aus 100 Gramm durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Destillats 11,6 cem. c) Brechungsvermögen des mit Natronlauge gereinigten Destillats 1,4720. d) Polarisation des mit Natronlauge gereinigten Destillats bei 20° Mill. meter-Rohr 29°. e) Farbe der mit Natronlauge gereinigten Destillate in 100 Mill. meter-Rohre wasserhell. f) Brennzahl des mit Natronlauge gereinigten Destillats im 100 Mill. meter-Rohre 15. g) Verhalten bei der Stärke-Morawskischen Reaktion negativ. Das bei der Wasserdestillation sich ergebende Harz ist sehr spröde. Es enthält noch Prozent unverseifbare Bestandteile (Harzöle). Die Ware ist als reiner natürlicher Dicktrepentin und das Tarifnummer 47 zollfrei zu betrachten. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Terpentine". Die Ware soll zur Herstellung von Lacken Verwendung finden. Herkunftsland ist Frankreich.

Tarifnummer 226. Siccatif français pour peinture et Siccatif parisien pour peinture à l'huile. Zollfrei. Die in Dosen von 500 Gramm Reingewicht eingehenden und auf diesen als Siccatif français pour peinture und Siccatif parisien pour peinture à l'huile bezeichneten beiden Warenproben sind weiche Pulver, die mit Wasser angerührt zu einer harten Masse erstarren. Nach den chemischen Untersuchungen besteht Siccatif français aus 13,47 Prozent Wasser, 6,43 Prozent Glühverlust, 32,40 Prozent Kalziumoxyd, 1,31 Prozent Zinkoxyd und Manganoxyd, 0,74 Prozent Schwefelsäure, 1,66 Prozent Verunreinigungen, wie Eisenoxyd. Siccatif parisien aus 18,11 Prozent Wasser, 1,17 Prozent Glühverlust, 42,14 Prozent Kalziumoxyd, 2,00 Prozent Zinkoxyd und Manganoxyd, Rest Schwefelsäure. In beiden Waren ist die Schwefelsäure an den Kalk gebunden, und zwar sind diese beiden Stoffe als schwefelsaurer Kalk oder Gips vorhanden. Irgendwelche Zubereitungsmittel enthalten sie nicht. Beide Waren sind als mechanische Gemenge anzusehen für die eine besondere Tarifvorschrift nicht besteht. Da die Menge des beigemischten Zinkoxyds in beiden Waren unter 50 Prozent beträgt, auch nicht anzunehmen ist, daß diese Bestandteile in der Absicht beigemischt sind, um den Zoll dadurch zu umgehen, so sind die bemusterten Waren als gemahlener natürlicher Gips zu tarifieren zu behandeln. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gips" Ziffer 1 Abs. 2 und Vorbemerkung 9. Die Ware soll als Trockenmittel für Oelfarben Verwendung finden. Herkunftsland ist Frankreich. Unter der Bezeichnung Siccatif français geht auch ein Trockenmittel in Aufmachungen für den Kleinverkauf aus dem Handel ein, das aber 5 Prozent Zinkoxyd enthält und deshalb nach der Tarifnummer 33b mit 20 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig ist.

Patentlisten.

Oesterreich.

53c. A. 3779/11. Josef Feldschmid in Wien. — Verfahren zur Herstellung von [illegible] und Gegenständen aus Holzstoff oder dergl. oder Gemischen von Holz und Faserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Platten oder Gegenstände vor oder nach der äußeren Formgebung einer Kautschuk enthaltenden Mischung von Oelfirnis und syrischem Asphalt und Zusatz von etwa 10% Siccatin getränkt und sodann in Hitze von 100 bis 125° C. mindestens 24 Stunden getrocknet werden, worauf die Platten in an sich bekannter Weise in warmem Zustande einem Pressen unterworfen werden können. Ein Teil Asphalt kann durch Kolophonium ersetzt werden. — 12. IV. 11.

29b. A. 2708/11. E. Mándaru und D. L. Magyar in Dien Pest. — Verfahren zur Herstellung eines dauerhaften Ersatzes für Leder, Leinwand usw. Pflanzliche oder tierische Faserstoffe bezw. Haare werden mit einem bitumenhaltigen Gemisch von Firnis und Mineralöl usw. dgl. durchtränkt, sodann gepreßt, getrocknet. — 12. IX. 11.

29a. A. 3133/11. Julius Hübner in Chemnitz-Hilbersdorf. — Vorrichtung zur Herstellung von kunstseidenen Fäden, bei der die Zelluloselösung aus einem oben offenen Behälter unter Eigendruck nach dem Spinnloch gelangt und nach ihrem Austritt in einem ebenfalls offenen Trichter aufgefangen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Faden zugleich mit der Kaugummilösung aus der stark

Digitized by Google

vorgegebenen unteren Oeffnung des Trichters frei austritt, um die Fadenbildung nur von der Druckhöhe des Zelluloselösungsbehälters und der Abfüllöffnung des Trichters abhängig zu machen. — 13. VI. 11. (16. VI. 10.)

29d. A. 1787/12. L. Ouscoulibe in Paris. — Verfahren zur Herstellung von Zellulose-Acetat. Zellulose oder ihre Umwandlungsprodukte werden mittels eines Gemisches von Essig- und Essigsäureanhydrid, welchem Ammoniumsulfat zugesetzt wird, veresterfiziert. — 29. II. 12. (1. III. 11.)

39a. A. 417d/12. Thomas Gunn in New Brighton. — Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Gegenständen aus gepulvertem Gummi-Füllen. Der Gummi wird in kleinen Ladungen o. dgl. offen oder einer zahnartigen Form von einem Schneidmesser Quersche ist eingebracht und jede Ladung durch die vorhergehenden Schichten gepreßt, so daß das intermittierende Eingreifen des Gummis in die Form durch intermittierendes Vorwärtsbewegen des dazugewiesenen Gummis in dem geheizten Teil der Form erreicht. — 2. VIII. 12. (21. VIII. 09.)

39b. A. 1299/11. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Darstellung von Erythren und seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man Zyklopentanol und seine Homologen bei Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung befördernden Mitteln durch Erhitzen auf Temperaturen über 500° zersetzt. — 11. II. 11. (11. III. 10.)

39b. A. 1024/11. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Darstellung von Erythren, darin bestehend, daß man Petroleum bezw. Petroleumfraktionen oder Rückstände mit Hilfe von heißen Kontaktkörpern oder heißen Flächen zersetzt und das so erhältliche Gasgemisch das Erythren abscheidet. — 11. XII. 11. (10. I. 11.)

12e. A. 3062/11. Gewerkschaft Fortuna bei Hundsa A. G. in Radebeul bei Dresden. — Verfahren zur Herstellung von Zellulose-Estern der Fettsäuren durch Behandlung von Zellulose oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten mit Fettsäureanhydriden unter Zusatz von Mineralsäurechloriden, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Behandlungsbad in Gegenwart oder Abwesenheit von Verdünnungsmitteln unter Zusatz von Siliziumchlorid oder anderen Chloriden der Schwefelsäure vornimmt. In einem Anspruch eine Ausführungsform, betreffend die Anwendung von Zellulose in scharf getrocknetem, von jeder Feuchtigkeit z. B. durch Erhitzen auf 105° möglichst befreitem Zustande. — 14. X. 11.

22d. A. 4310. A. Liebe und L. Lelled in Wien. — Verfahren zur Veredelung von Holz u. dgl. Die Holzoberfläche wird durch Walzen mit scharfkantigen Rädern oder dgl. quer zur Faserrichtung mit feinen, dicht nebeneinanderliegenden Eindrücken versehen und sodann einem Vakuum ausgesetzt; hierauf erfolgt unter erhöhtem Druck die Imprägnierung mit einer Masse aus mineralischen Bestandteilen, einem Klebemittel, wasserdicht und feuerbeständig machenden Lösungen, worauf unter Anwendung von Schablonen eine Farbmischung gleichfalls unter Anwendung von Luftleere und Druck auf zur Erzielung eines bestimmten Musters und die darauf erzeugte Lederzug aus einer Zelluloidlösung und Formaldehyd aufgetragen wird. — 1. I. 10.

29d. A. 4306/11. Dr. J. C. Hiltings in Amsterdam. — Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden durch Hindurchführen der aus den Spinndüsen hervortretenden Fäden durch verschiedene Flüssigkeiten. Die Fäden gelangen zur ersten Flüssigkeit in eine nicht oder wenig mit der Fällflüssigkeit mischbare Flüssigkeit, welche auf den Fäden eine deren Zusammenkleben verhindernde Hülle erzeugt. — 21. VII. 11. (18. VIII. 10.)

39b. A. 4964/11. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Beschleunigung und Vervollständigung der Polymerisation der in Kautschuk oder kautschukähnlichen Substanzen überschüssig vorhandenen Butadiens bezw. seiner Homologen, darin bestehend, daß man die Polymerisation dieser Kohlenwasserstoffe mit oder ohne Zusatz von anderen die Polymerisation befördernden Mitteln in Gegenwart von Kautschuk bezw. dem Kautschuk ähnlichen Substanzen vornimmt. — 2. XII. 11. (23. III. 11.)

37b. A. 3214/11. Julius Stendhaus in Krefeld. — Verfahren zur Herstellung von Kolloidodurchsichtigmassen aus Gelatine gegebenenfalls unter Zusatz von Glycerin, Teergoudron, Holzteer, Holzpech, Oelen, Fetten, Harzen, Terpenen oder Kautschuk. Man setzt diesen Bestandteilen Kampfer zu und dürfte sie eventuell mit- während oder nach dem Kampferzusatz. — 1. IV. 11. (1. IV. 10.)

39b. A. 4192/11. Julius Stendhaus in Krefeld. — Zusatz zur ständigen Anmeldung, wonach der Kampfer durch Naphthalin oder andere cyklische Kohlenwasserstoffe oder durch Zelluloid ersetzt werden, soweit dieselben als Kautschukersatzmittel in der Zellulose-Industrie in Betracht kommen. — 1. IV. 11. (22. XII. 10.)

29d. A. 23/12. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach a. M. — Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden, Bänder usw. aus Viscoselösungen, als Fällungsmittel wird Ameisensäure benutzt. — 2. I. 12. (9. X. 11.)

39d. A. 3161/11. H. P. Ch. G. Dubrugo in Paris. — Verfahren zur Vereinigung von Alkoholoxyd bezw. vulkanisierten Kautschuk. Das zu verarbeitende Material wird in Gegenwart Ihnen bei atmosphärischem oder etwas erhöhtem Druck oberhalb und unweit von 131°C. siedenden Lösungsmittel für nicht vulkanisierten Gummi mit Schwermetallsuperoxyden, wie Bleioxyde, Menige Manganosuperoxyd u. dgl. behandelt, wobei die Superoxyde sich mit dem aus dem Kautschuk ausgeschiedenen Vulkanisierungsschwefel vereinigen. 25. VI. 12.

39d. A. 1372/11. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Darstellung von den natürlichen Kautschuk nahestehenden Produkten. Man unterwirft die kautschukähnlichen Massen, welche man nach den durch die älteren Patente 46468, 52487 und 54941 geschützten Verfahren erhält, oder die die Vulkanisierung des Kautschuks bildenden Verfahren. — 28. II. 11. (4. IV. 10.)

44d. A. 4702/11. L. L. Th. Laddé in Antibes. — Verfahren zur Herstellung eines unverbrennlichen Zelluloidersatzes aus quellfähigen Stoffen z. B. Gelatine oder Kasein, bezw. einem Gemisch dieser Stoffe. Man setzt der Lösung dieser Kolloide frisch bereitete Kieselsäure-Lösung in einer Menge zu, die zur Bildung einer Kieselsäure-Kieselsäuregallerte ausreichend ist und verleiht dieser Gallerte gegebenenfalls glyzerinhaltige Kieselsäuregallerte ein. — 30. V. 11.

44d. A. 2437/12. Dr. J. Ottenstein-Loody und „Bogatyr"-Gummiwaren-Gesellschaft in Moskau. — Verfahren zur Herstellung von Kunstmassen oder kautschukähnlichen Stoffen. Die Polymerisationsprodukte des Chlorvinyls oder Bromvinyls bezw. deren Homologen oder die Polymerisationsprodukte der Mischungen dieser Stoffe werden der Wirkung von Metallen oder Wasser oder alkoholischem Kali oder aromatischen Aminen ausgesetzt oder einfach in Lösung oder irgend einer Flüssigkeit einer hohen Temperatur unterworfen. — 30. III. 12.

Frankreich.

440 716. Herstellung einer Zellulosepropodolie aus Kupferoxydammoniak-Zelluloselösung. — Comp. Franç. des Applications de la Cellulose. — 10. V. 11.

440 844. Herstellung künstlicher Fäden, Filme u. dergl. mittels hochkonzentrierter Lösungen von Seidenabfällen und Zellulose. — E. M. S. Gellbrit. — 11. V. 11.

440 907. Herstellung künstlicher Fäden mittels Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen. — E. de Hoën. Chemische Fabrik „Lisi". — 4. III. 12.

440 935. Unverbrennbare plastische Masse. — Compagnie Française du Celluloïd. — 14. V. 11.

441 017. Pflanzen-Kondensationsprodukt. — J. W. Aylsworth. — 6. III. 12.

441 146. Verbesserte Zelluloseflüsse. — P. A. Collaert. — 10. V. 11.

441 112. Herstellung einer künstlichen Masse aus Holzmehl und dgl. — Portalos Holzmasse G. m. b. H. — 4. III. 12.

441 477. Verhinderung der Zusammenklebens und Verharzens von zellulosehaltigen Stoffen. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. — 18. III. 12.

441 497. Gewinnung der bei der Hydrolyse der Holzzellulose entstehenden flüchtigen Stoffe. — E. und A. Ludwig. — 26. V. 11.

441 547. Herstellung plastischer Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd. — K. Aldrich und L. Berend. — 16. I. 12.

441 451. Wiedergewinnung der bei der Herstellung plastischer Massen aus Nitrocellulosen angewandten flüchtigen Lösungsmittel. — J. Delgrich. — 28. II. 12.

441 568. Erzeugung der Kunstleder von Gegenständen aus Kautschuk. — G. Bryer. — 29. III. 12.

441 653. Herstellung einer kautschukähnlichen Substanz. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. — 22. III. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Alfred Dietze in München. Verlag von J. J. Weber in Leipzig. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunsthorsen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tübingen), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brauneck (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Dimitz (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Hallenbergmünster), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fischer (Berlin), Dozent Ing. Baumeister M. Gerstmayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Posen), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hannover), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Staudinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Dessau), Edward C. Worden (Mildura, N. J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Dezemb. 1912 | [illegible] | 2. Jahrgang Nr. 24

(Nachdruck der Originalart. del. ist nicht gestattet.)

Die Verfahren zur Behandlung des Holzes mit Chemikalien zum Zwecke gegen die verschiedensten Einflüsse beständige Produkte zu erzeugen.

Tabellarische Uebersicht der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Heine (Schluß)

c) Verwendung anorganischer und organischer Verbindungen.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
02/1889 und 5739/1895	Denton, S. B.	Alkali, Kaseinlösungen dienen zur Holzkonservierung
2609/1892	Jayes, J.	Holz wird in Naphthalin unter Erhitzen gelöst, neutralisiert, Fund angegeben kaustische Soda angegeben und das ganze in Wasser gelöst als Konservierungsmittel für Holz.
1458/1892	Grath, B. A.	Deutsches und Chlorkalzium, Chlormagnesium und Chlorammonium mit Salzsäure, Kieselfluorsäure, Salzsäure, Ammoniumsulfat und Wasserglas, sowie Natrium- oder Bariumchlorat oder in Lösung gebracht und diese Lösung dient zum Unentzündbarmachen von Holz
6004/1895	Lake, W. R.	Holzblöcke werden getränkt und dann mit Salzlösungen (wie Borsäure, Eisen-, Magnesiumsulfat, Silikat) behandelt. Nach dem Trocknen werden sie mit einem [illegible] oder [illegible] Stoffen imprägniert und auf 250° F erhitzt
8386/1896	"	Ein Gemisch aus Teer und Teerölen oder einem Alkaliniumsulfat und Teerpuzzolan, Pech, Harz, Harzöl, Gummiharz, Bitumen, Wachs, Fett, Stearin, Oel, Alkohol, Aether, Naphtha, Benzol, Carbolsäure enthaltenden Substanzen und Fäulnistilgen dient zur Wasserfestmachung oder Konservierung des Holzes
6886/1897	Lade, H. H.	Hölzerne Gefäße oder Fässer werden mit Kautschuk überzogen und der letztere vulkanisiert = Holzkonservierung
8604/1897	Maeulen, G.	Das zu konservierende Holz wird zunächst in einem geschlossenen Kessel 1½ Stunde lang bei 10 Atm. Druck gedämpft und dann der Einwirkung einer erwärmten Lösung von Arsenik und Fluorid unterworfen.
Britische Patente		
		Nach Abkühlen der Lösung läßt man eine Kupferhaltige (oder eine andere Kupferamin-, Zinkamin- oder dgl. Lösung) bei 12 Atm. Druck auf das Holz einwirken.
6098/1898	St. Dulmas, A. F. R. du	Holzblöcke werden mit einem Gemisch von Kaltkautschuk und Oel oder Pech, Kaseinöl od. dgl. imprägniert.
13015/1898	Moralen Sieder K. G.	Das Holz wird in einem geschlossenen Kessel bei 2—4 Atm. 2 Stunden lang gedämpft, dann mit Eisenpyrolignit und Chlorkalzium unter Druck getränkt
255/1897	Freudmann, F. H.	Um Holz wasserdicht zu machen, wird es mit einer Chlorkalzium-Lösung oder einem anderen Metallsalz, Chromsäure, Aldehyd, Glycerin oder Zucker und Wasser behandelt, dem Licht ausgesetzt, mit ätzenden Säuren oder deren Salzen behandelt, gewaschen und getrocknet
17814/1897	Bonnaric, P. L. und Bonnaure, C. E. d'	Holz wird dimensioniert und nachherhin getrocknet, indem man es in eine Lösung von Tonerde- oder Natriumsulfat, Bleiacetat, Kaliumpyrolignit, Natriumpyrolignit und Natriumchlorid eintaucht.
10292/1898	Langlard, W.	Konzentriertes Gemisch von Oel, Manganoxyd, Salpetersäure, Gaswasser, Teerpuzzolan und event. einem Farbstoff = Holzkonservierungsmittel
17961/1898	Fall, J. C.	Das zu konservierende Holz wird mit Asphalt oder mit Asphalt und Teer sowie Kalk u. Sand behandelt
10496/1891	Mueller, L. O. und Sieder, L.	Das zu konservierende Holz wird mit Karbolineum oder einem Aschenlackabzuge und in einer ammoniakalischen Kupferoxyd- oder Kupferamin-Lösung getränkt
17614/1898	Brulak, W.	Man mischt Asphalt mit Pech und Benzol oder einem anderen nicht flüchtigen Antiseptikum. Dann überzieht man das zu konservierende Holz mit Pitz, Kaseinöl oder dgl. und führt es durch das geschmolzene Gemisch

Digitized by Google

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Englische Patente		
21180/1895	Lefranc, L.	Holz für Flaschenstopfen wird zunächst in Alkohol, Äther oder einer alkalischen Lauge gekocht, dann mit Wasser ausgekocht und schließlich in Fuchsin, Kaliumdichromatlösung oder dgl. eingebracht
21100/1896	"	Hellbraune Hölzer werden mit sehr reinigen Säure, Cellulose, Fluor usw. essentiell in Gegenwart von Wasserdampf behandelt, weiche Hölzer dagegen mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasserdampf. Schließlich werden die Hölzer mit Glycerin und mit Salicylsäure oder dgl. imprägniert = Holz für Flaschenstopfen.
19037/1896 Ger. Pat. Nr. 8124	Nodon, A. L. C. und Bréanerau, L. A.	Erst wird das Holz in einer demineralisierten Natronzellulosedrang durch Kochen Erdkieselsäurelösung eingebracht und schließlich in der Luft getrocknet.
Brit. P. Nr. 24010/1896	Simpson, D. C.	Das zu behandelnde Holz wird mit einer Mischung von ammoniakhaltigen Schwefelsäurelösung, Alaun, Kalium-chlorat, kaustischem Soda, Kreide und Bleiweiß überzogen = Wasserdichtmachung des Holzes
11308/1897	Irral, A.	Das lufttrockene zu machende Holz wird getrocknet und dann in eine Lösung von Borsäure, Oxalsäure und Formaldehyd eingebracht
4706/1898	Simpson, H. V.	Erst wird das Holz mittels Dampf erwärmt, dann mit Ammoniak, Formaldehydgelatine od. Schwefelkohlenstoff und schließlich mit Ammon- und Zinkphosphat und -sulfat behandelt.
14482/1898	Lizyardi, L. Rodolfo, Wien A. und Karowski, F.	Das Holz wird mit einem Gemisch von Mangansulfat, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Pottasche, Natriumsulfat, Kochsalz und einer entfetteten Lösung von Quillaja-Leim, Gelatine, Harz und Kieselsäure behandelt.
1234/1898, D. R. P. Nr. 96772	Nodon, A. L. C. und Bréanerau, L. A.	Das Holz wird in ein Bad von Natriumsulfat und Harzen in eingelegt und dann ein elektrischer Strom durch das Bad hindurchgeleitet. Zwecks Feuerfestmachung der Hölzer wird ein Bad aus Ammoniumphosphat und -sulfat verwendet.
Brit. P. Nr. 3962/1899	Lake, H. H.	Man schwärzt Kanäle mit den feuersichermachenden Substanzen und fügt dann Formaldehyd oder Kohlensäure zu oder man füllt Kalkhydrat mit Kieselsäure oder wendet eine Oxalsäure an. Als Imprägnierungsmittel verwendet man Borax, Sulfate oder Phosphate der Alkalien
5045/1899	Willner, S.	Eine Formaldehyd, Kaliumsulfat und Chlorzinkhaltige Lösung dient zum Imprägnieren des Holzes
13601/1899	Schwarzkopf, L.	Eine alkalische Tränkung dient zum Imprägnieren der Hölzer.
L 777/1899	Weber, C. O.	Die Holzgegenstände werden im Vakuum in ein Bad von Kaliumsulfat (Paraffin, Wachs, Gondelpech) und Fettsäure, Kalkseife, Fettsäure oder Kalk gebracht
10618/1899	Willner, S.	Das lufttrockene zu imprägnierende Holz wird in einem geschlossenen Kessel erhitzt und dann unter Vakuum und ohne Sprühregen von kochsalzhaltiger Natriumsulfatlösung, Calciumsulfat oder Ammoniak und Wasserglas oder Chlorzink behandelt. Dann wird der Kessel unter Druck gesetzt, worauf man eine Formaldehydlösung darauf einwirken läßt, um schließlich im Vakuum zu trocknen.
13425/1899	Williams, H. C., Buyshaer, E. und Prudhomme, W. H.	Die Holzgegenstände werden erst mit einer Alaunlösung behandelt, dann mit heißem Wasser erhitzt und schließlich in Wasserglas oder Aluminiumsulfat eingebracht

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Englische Patente		
5866/1900	Lake, H. H.	Das Holz wird erst feuchter Luft ausgesetzt, gedämpft auf 130—140° F erhitzt und dann im Vakuum mit einer Magnesium-, Zink-, Ammonium und Natriumsulfatlösung und einer Calciumsulfatlösung behandelt. Schließlich läßt man auf das trockene Holz noch Ammoniak und Kohlensäure einwirken.
23040/1900	Kerner, C. und Baldini, A.	Teer wird extrahiert und mit anorganischen oder organischen Konservierungsmitteln gemischt = Holzkonservierungsmittel
4315/1902	Mitsdalk, D.	Salz wird im Gemisch mit Alaun, Öl oder Paraffinwachs dient zum Konservieren des Holzes.
14522/1903, franz. P. Nr. 333455	Paddle, W. H.	Das lufttrockene zu imprägnierende Holz wird von der Luft befreit, mit einer alkoholischen Salzlösung behandelt und dann die alkoholische, das Harz enthaltende Substanz abgezogen.
Brit. P. Nr. 17706/1904, D. R. P. Nr. 165097, Zus. P. Nr. 165814, franz. P. Nr. 330031	Powell, W.	Alkalische oder neutrale Eisen, Zinn, Zinc, Aluminium, Quecksilber, Antimon, Bismuth oder dgl. enthaltende Zubereitungen werden zum Imprägnieren des Holzes verwendet.
Brit. P. Nr. 22960/1904	Lake, H. H.	Holz für Eisenbahnschwellen wird mit einem heißen Teer od. Magnesium-, Napthalin usw. unter Druck behandelt.
6156/1906	Zelrardy, M.	Holz wird zur Verkohlung imprägniert und mit Harz, Teer und Schwefel oder mit Pech überzogen
23391/1906, franz. P. Nr. 370088	Wildendrys, W.	Tannin wird mit Adsorptionsmittel der Benzolreinigung mit einer Schwefelsäure gemischt und mit Öl, Harz, Natriumsulfat, Ammoniak und Ammoniumsulfat imprägniert = Holzkonservierungsflüssigkeit
Brit. P. Nr. 11160/1907, franz. P. Nr. 368181, Zus. Nr. 8230	Heim, L.	Leim wird in heißem Wasser zusammen mit Aluminiumsulfat gelöst, der sich bildende Schaum entfernt, filtriert und unter Druck auf das Holz zur Einwirkung gebracht.
Brit. P. Nr. 7430/1908	Marino, P.	Pyrogallol wird mit alkoholischen Lösungen von Mangansulfat, Bisulfat und Aluminiumsulfat, Aluminiumsulfat und Aluminiumsulfat gelöst und dann eine wässrige Magnesium-ammoniumsulfatlösung zugesetzt. Sein Abkömmling entscheidet sich Zellulose ab, welche von der Mutterlauge getrennt wird. Die letztere wird zum Feuersichermachen von Holz verwendet.
22853 und 22854/1908, amer. P. Nr. 900104 und 900105	Krilly, P. C.	Zum Imprägnieren der Hölzer dient Hydrierter Teer(öl) dem er Kaliumsulfat, Zinkchlorid, Kupfersulfat oder Sublimat zugesetzt ist
Brit. P. Nr. 15[illegible]/1910	Sacher, E.	Holz wird zuerst in eine Tonerdelösung eingetaucht und dann mit einem Gemisch von Natriumsulfat, Aluminiumsulfat und -silikat behandelt.
Deutsche Patente		
8136	Fonsson, J. D.	Anwendung einer Chemikalienmischung zum Behandeln des Holzes.
10900	Meissner, W.	Holz wird nacheinander mit Kaliumsulfat und einer Mischung von Sägemehl und Sägespänen zu Briketts gepreßten Zuckerrohrgedichten Feuer chemisch das Holzes.
33700 (Zus. zu P. Nr. 8166)	Bayer, P.	Das Holz wird erst mit Kaliumsulfat und Urin und mit Sodalösung behandelt.
33846	Dendel, A. van	Mischung von Kieselsäure, Sägemehl (Wasserglas, Alaun, Kaliumlösung) und Kieselsäure, Steinen dient zur Imprägnierung des Holzes zum Wasserfestmachen
37556	Maenlen, J.	Holz wird erst mit Wasserdampf dann mit einem Gemisch von Kaliumsulfat, Alaun und Kalkmilch und schließlich mit Kieselsäure-lösung behandelt.

Digitized by Google

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Patente		
63691	Aktien-Ges. für Vitriol, Erden und Chemikalien Elsenhüttenwerk	Imprägnieren des Holzes mit Phenolschutz, Metallsalzen und Fäulnis der Mischung innerhalb der Lösung mittels einer aus Harz, Kresol und Antracenöl gebildeten Fettkomposition.
66320	Raupp, L.	Auflösung von harzsaurem Quecksilberoxyd, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn und Pottasche und Anbringen von Mineralöl oder Teer zur Holzkonservierungsflüssigkeit.
69075	Lichtenheim, O.	Stangen, Pfähle werden mit einer Hülle von Papierbrei umgeben, dann mit Asphalt, Teer, Kresol getränkt und schließlich mit Asphaltlack überzogen.
119074	Bibolini, A.	Anwendung eines mit anderen antiseptischen oder antiseptischen Imprägnierungsmitteln versetzten Teerölsalzes zum Holzimprägnieren.
138202 (Zus. Pat. Nr. 20881)	Glassmann, T.	Entharztes Holz wird entweder in Konservierungsflüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichts (Kresol, Zinkchlorid) eingetaucht.
D. R. P. Nr. 139441	Barthel, Holz-Compositi	Stiftenmasse wird mit Lauge behandelt und dann Harz und Glycerinlösung zugesetzt.
158080, franz. P. Nr. 386781	Kolbel, C. F.	Das Holz wird mit schwefelsaurem Mangan von Kreide, gelöschtem Kalk und Fluorsilicat behandelt.
D. R. P. Nr. 187212 bzw. P. Nr. 20000 und 26362, franz. P. Nr. 386073	Fritzell, J. L.	Mischung von Natriumsulfat, Alaun, Natriumsulfat und Kupfer in Konservierungsflüssigkeit.
D. R. P. Nr. 163817, bzw. P. Nr. 25307, 26300, 31190 und 30011, fr. P. 353181	Wolmann, K. H.	Mehrere Mineralsalze, Salze und eine schwächere organische Säure in Holzkonservierungsflüssigkeit.
D. R. P. Nr. 199007 (Zus. z. Pat. 159056)	Schubert, R. und Wagner, O.	Vor dem Auftragen von Farbe, Wachs oder Stearinfarbe oder Gemischen dieser werden Holz an der Oberfläche die getünchten Hölzer befindlichen Salzschichten (Chlormagnesium, Chlorzink usw.) in wasserunlösliche Verbindungen übergeführt.
197072, schwiz. P. Nr. 41338	Brauer, W.	Das gut angetrocknete Holz wird mit bestem kaltflüssigem Teer wiederholt angestrichen und mit einem Schutzmantel aus Dachfilzpappe, Dachfilzpappe, Stroh, Schilfmatten und Magnesia überzogen.
247594	Grahnenholz-Imprägnierungs-Gesellschaft	Behandeln des Holzes mit Lösungen von Ammoniumsulfat und Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat-Salzen.
249068 (Zus. zu Pat. 247594)	Dittelbe	Tränken des Holzes mit Lösungen von Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat, ohne oder mit Harnstoff-Salzen.
Oest. P. Nr. 3340	Nilsson, N. Ch.	Gemisch von Kohlenteer, Lehm, Moschusholz, Magnesium und Kohlenpulver als Mittel gegen Holzschwamm.
Amerikan. Patente		
406661	Murray, P.	Behandlung des Holzes mit Kohlenteerölen, Mineralöl, Teer, Harz und Pat. und einer harzhaltigen Masse enthaltenden Substanz.
407471	Aronstand, W.	Behandlung des Holzes mit gemahlenem Dolomit, Baumwollsamenöl und verflüssigtem Harz.
815191	Cabot, P.	Behandlung des Holzes mit Chlorkalk, Kresolöl und evtl. Zinksulfat und Leinöl.
820052	Arnaudin, Ch.	Behandlung des Holzes mit Teer, Pech, Asphalt, gemischtem Sand, Fluorsilicat oder dgl.
832611	Robinson, J. J.	Behandlung des Holzes mit Gemisch von weißem Leim, Tragant, Gummi, Schellack, Natriumsulfat, Glycerin, Kreosot und Wasser.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Amerikan. Patente		
842241	Gallimanby, H.	Behandlung des Holzes mit Oxalsäure, Magnesiumchlorid, Magnesia und Bimsstein.
843000	Lubert, F. A.	Asphalt, Kohlenteerölen, Kreosot, Schwefel, Kolophon, Portland-Zement, gemahlenen Schlacken, Kalk, Asbest, Glimmer und gemischtem Kupferoxyd Holzkonservierungsmittel.
900060	Gilmore, Ch. C. und O. E.	Behandeln des Holzes mit einem Ammoniumsalz und Überziehen mit Salz und Alaunschicht.
905706	Kalamazoo-Kohlen, St.	Behandeln des feuersicher zu machenden Holzes mit Borax, Borsäure, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid und Wolframsäure.
901797	Anna Mc Kenzie	Behandlung des Holzes mit Kalk, Kalkstein, Alaun, Kupfersulfat, Dinatriumhydroxyd, Gummiarabicum, Kreosot, Zinksulfat und Salpetersäure.
905069	Klein, F.	Behandlung des Holzes mit einem Gemisch aus Gummi-arabicum, Soda, Kalk und Wasser.
933778	Aron, M. Kenzie	Holzimprägnierungsmittel bestehend aus Alaun, Natronkalk, Kalkkorn, Lauge, Salpeter, Borax und geschmolzenem Talg.
966541	Cabot, S.	Gemisch von Kreosotöl mit einem basischen Ammonium- u. Magnesiumsulfat-Mischung machendes Mittel.
978311	Schallberger, Ch.	Gemisch von Rohnaphthalin, Steinkohlenteer, Kohlenteer, Pech, Harz, Holzteer, Schwefel, kieselsaurer Lauge, Kreosot und Gips zu Holzkonservierungsmittel.
980000	Lemmann, Ch. S.	Behandlung des Holzes mit einem Gemisch von Kreosot, Ammoniumsulfat, Schwefel, Kolophonium, Kupfersulfat.
990382	Gold, E.	Das Holz wird mit einem Gemisch von Asphalt, Kreosot, Steinkohlenteer, Kalk, Bitumen und Asbest behandelt.
990962	Chanute, O.	Das Holz wird erst mit Zinkchloridlösung, dann mit Teerölen und schließlich mit Gelatine behandelt.
997308	Kirkschmidt, C.	Gemisch von Kupfersulfat, Eisensulfat, Kalkmyrtenöl, Schwefelsäure, Bleisäure und raffiniertem Petroleum zu Holzkonservierungsflüssigkeit.
114021	Schallberger, Ch.	Gemisch von Asphaltgummi, Leinöl, Fischtran, Talg, Kreosotgummi, Mastgummi, Harz, Kohlenteer, Pech, Kreosot, Holzteer und Magnesiumsulfat = Holzkonservierungsmittel.
136395	Gasher, H. W.	Gemisch von Leinöl, Alaun, Holzkohle, Firnis, Terpentin und Alkohol = Holzkonservierungsmittel.
737460	Pierce, A. M.	Behandeln des Holzes mit einem feuersicher machenden Salz und einem harzlösenden Alkohol.
751001	Gasher, G. Wm.	Das Holz wird mit einer Lösung von Kieselsäurehydrosol und Glycerin behandelt.
758395	Taylor, W. H.	Gemisch von Leim, Gips, Harz und Teer = Holzkonservierungsmittel.
764918	Chapman, S. B.	Lösungen von Natriumsulfat, Schwefelsäure, Sulfitlauge und Salicylsäure = Holzkonservierungsmittel.
778341	Marantz, A.	Gemisch aus Leinöl, Kreosot, Natriumsilikat und Holzkohle = Holzkonservierungsflüssigkeit.
779701	Bienio, G.	Das Holz wird zwecks Feuersichermachung mit einer Lösung von Ammoniumphosphat, Stärke in Wasser behandelt.
801559	Everette, W. K.	Man erhitzt Holz unter Druck und trifft dann Lösungen von Aceton und Kohlenwasserstoffen. Schließlich gibt man eine Alkohollösung zu.
809730	Dighade, J. A.	Holz wird mit einem Gemisch von Kreosotöl, Harz, ätherischem Öl und Schwefel imprägniert gemischt.

Digitized by Google

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Amerikan. Patente		
381798	Lagnau, J. Th.	Das Holz wird erst unter Vakuum erhitzt, dann mit Ziehkohlenöl und schließlich mit heißem und kaltem Kreosot behandelt.
836816	Gnehill, L. H.	Gemisch von Mineral Hanna Petroleum und Holzteerpech = Konservierungsgemisch für Holz.
904071	Weiman, K. H. u. Diamond, E.	Gemisch von Metallsalz mit dem Alkaliniuhan Anzug der Kondensate der trockenen Destillation.
966070	Weiman, K. H.	Gemisch eines Schwermetallsalzes und einer Ammoniumsalzes einer organischen Säure = Holzkonservierungsmittel.
1288628 Franz. P. Nr. 390074	Diamond, B.	Man gibt Alkali zu Sulfitablauge und mischt Aluminiumsulfat und Eisensulfat hinzu = Holzkonservierungsmittel.
987982	Mason, Th.	Das Holz wird zuerst mit einer auf 350° F erhitzten Mischung von Öl und einem Mineral (Asphalt und Glimmer) überzogen und dann mit einer ebenso auf 150° F erhitzten Mischung.
970001	Taylor, F. J.	Das Holz wird an seiner Oberfläche mit einer Lösung von Kohlehydrat Wasser Naphthalin, Glycerin und Alkohol behandelt.
1010128	Cam, J. A. de	Holz wird mit Sulfitablauge der Zellstofffabrikation unter Druck in der Hitze behandelt.
1010111 franz. P. Nr. 418287	Bauer, E.	Behandlung des Holzes mit einer Lösung von Holzmehl in Alkalihydroxydlösung Alkalisulfat und Tonerde o. dgl.
Amer. P. Nr. 1012056	Gilla, C.	Behandlung des Holzes mit einer Lösung von Anzeath in einem Öl
Amer. P. Nr. 1054652	Salkowski, F.	Behandeln des Holzes mit einer Phenolatlösung und dann mit Kohlensäure
Französ. Patente		
312969	Jell, M.	Behandlung von Holzfasern mit einem Gemisch von Bitumen, Asphalt und Kreide
320041	Juenke, J.	Man mischt Teerbestandteile, hitzebeständige Öle, Kalziumhydroxyd, Asbest = Holzkonservierungsmittel.
387204	Lassak, B.	Man behandelt das Holz mit einem Gemisch von Kalziumsulfat, Harzöl und Kreosotöl.
391232 schweiz. Pat. Nr. 4[illegible] bzw. Pat. Nr. 16906 und 43302	Himmelsbach, Gebr.	Die in den Boden kommenden Teile der Holzpfähle werden nach ihrer Imprägnierung mit Teeröl mit einem Gemisch von Magnesiazement und Teerölsubstanzbindemittel versehen und schließlich mit Dachpappe umgeben.
Franz. P. Nr. 387158	Gossauft	Man behandelt das Holz mit einem öligen, Aluminiumsulfat, Ziehkohlenöl, Talk, Kreide, Milch und Leinölfirnisenthaltenden Gemisch.
387338	Sonne, W.	Das Holz wird mit einer wässrigen Ziehsalz- oder Pinselflüssigkeit und dann mit Teeröl behandelt.
417096	Blumenbach, A.	Das Holz wird mit einem Gemisch von Kupferhydrat und -acetat behandelt.
417917	Cassas, A.	Ein Gemisch von Wasserglas, Aluminium, Kochsalz, Leim und Wasser dient zum Feuersichermachen des Holzes.
436733	Monsanto, H.	Gemisch von ammoniakhaltigen Lösungen der Verbindungen von Kupfer, Zink, Nickel, Kobalt, Kadmium und nicht oxydierenden und die Elektrizität schlecht leitenden Verbindungen wie Phenol als Holzkonservierungsmittel

d) Verschiedenes (Allgemeines) Arbeitsmethoden

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
1661/1898	Billiston, W.	Man unterwirft das Holz einem Druck.
300/1858	"	Das Holz wird entweder trocken oder grün einem Pfahle unterworfen.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
303/1866	Boulow, F. W.	Das mit einem flüssigen Konservierungsmittel imprägnierte Holz wird mit komprimierter heißer oder kalter Luft oder mit Vakuum behandelt, um das Konservierungsmittel wieder auszutreiben.
2860/1866	Fougasse, C. A.	Die zum Schiffbau verwendeten Planken-hölzer werden durch geheizte Walzen geschickt.
349/1900	Clark, W.	Das Holz wird mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Luft unter Druck behandelt.
2886/1900	Bicher, F. G.	Das Holz wird mit den Verbrennungsgasen einer Lampe schwelenden Öls behandelt.
1374/1900	Clark, W.	Das Holz wird mit dicht oxydierenden Gasen karbonisiert.
2198/1900	Walsh, W.	Eine antiseptische Mischung wird durch Bürsten oder Walzen dem zu konservierenden, massenhaft zu machenden Holz einverleibt.
1646/1879	Lake, W. R.	Antiseptische Stoffe können zur Behandlung des zu konservierenden Holzes.
387/1878	Clark, A. M.	Das zu konservierende Holz wird in einer besonderen Mischung erhitzt und dann der Luft ausgesetzt.
4981/1878	Tennant, J.	Das Holz wird feuersicher nach einem nach dem britischen Patent Nr. 4089/1878 erhältlichen Feuerlöschflüssigkeit gemacht.
477/1880	Cobley, T. H. u. Gand, W. G.	Behandeln mit einer geeigneten Lösung.
3875/1880	Hadden, R.	Das Holz wird mit erhitzter trockener Luft unter Druck behandelt.
1374/1880	Allen, R.	Das für Bergwerkszwecke zu verwendende Holz wird mit hygroskopischen Substanzen überzogen.
1100/1900	Oenken, G. A.	Holz wird in eine alkalische, saure oder neutrale antiseptische Lösung eingelegt und durch die letztere ein elektrischer Strom gesendet.
10979/1890	Blumenbach, F. M.	Auf das bei Hochdruck erhitzte Holz läßt man Kohlenwasserstoffgas einwirken.
00974/1900	Hayes, W. B.	Das zu konservierende Holz wird bei 120° C getrocknet und dann bei 10 Atm. auf 250° C erhitzt.
9947/1900	Lassalle, L. L. M. G.	Behandlung des Holzes mit einem Antiseptikum unter Vakuum in der Hitze.
3000/1900	Blumenbach, T.	Das Holz wird erst im Vakuum bei 40—60° C getrocknet, hierauf bei 150—170° C gepreßt, ihre Temperatur auf 200° C erhöht und dann unter 50° C abgekühlt.
24001/1900	Mc Cormack, J.	Das Holz wird angefeuchtet und zwischen mit Kautschuk bedeckten Walzen gepreßt.
3384/1900	Hadden, R.	Trockenes Holz wird einige Tage hoch erhitzt und dann werden die Holzteile kreuzweise aufeinander verleimt.
4481/1900, Amer. Pat. Nr. 6293	Perrell, J. L.	Das zu konservierende Holz wird in zwei Zylindern mit hydraulisch zu schließenden Türen der Einwirkung flüssiger Imprägnierung ausgesetzt.
Brit. Pat. Nr. 12387/1900	Youlton, W.	Holz wird in einem Kessel erst getrocknet, dann mit einer konservierenden Flüssigkeit behandelt und schließlich auf 176° F erhitzt. Eventuell läßt man einen elektrischen Strom hindurchgehen.
11645/1901 D. R. P. Nr. 130074, Amer. P. Nr. 690792	Pilsten, J.	Auf die das Holz umgebende Konservierungsflüssigkeit läßt man einen Druck einwirken, wodurch sie in das Holz von hier einen Stirnseite ein eintritt. Die andere Stirnseite ist inzwischen mit einem Kappe bedeckt. Dann wird die letztere auf die andere Seite genommen.
Brit. Pat. Nr. 4486/1900	Wallace, J.	Die Imprägnierflüssigkeit wird mittels hydraulischen Druckes in das entlüftete Holz eingetrieben und dann wird letzteres gedämpft.
18700/1900	Claghorn, J. P.	Holz wird mehrere Stunden lang auf 115° F erhitzt und dann abkühlen gelassen.
19784/1900	Kaell, R.	Man läßt durch in das Holz eingearbeitete Kanäle Luft hindurchströmen.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Patente		
2[illegible]/1903	Rinaldi Timber Staining and Preservation Co. & Watt, J. H.	Durch die das Holz umgebende Imprägnierflüssigkeit wird ein elektrischer Strom geschickt
2[illegible]/1905	Oiegneth, E. O	Das zu imprägnierende Holz wird in Blockform in einen Rahmen eingespannt und die Flüssigkeiten abwechselnd auf beiden Stirnseiten zur Einwirkung gebracht.
15611/1906	Altmann, H	Das zu konservierende Holz wird mit Hilfe einer Vorrichtung in die Imprägnierflüssigkeit eingetaucht und von ihr herausgehoben
17745 und 17746/1907	Ohlsson, J. O	Das Holz wird in einem zylindrischen Behälter getrocknet und unter Erhitzen imprägniert
1[illegible]/1907	"	Die nicht mit Imprägnierstoffen zu behandelnden Teile des Holzes werden mit einem widerstandsfähigen Stoff (Haar, Filz, Kleinleinen, Cipa, Tonerdehydrat usw.) überzogen und dann das Ganze in die Imprägnierflüssigkeit eingetaucht.
3[illegible]/1907	Whitehead, A. R	Das zu imprägnierende Holz wird vor der ersten Anwendung oder einige Zeit lang
17002/1909, Zus. P. Nr. 5[illegible]	Rancdorfo, M	Das Holz wird in einem Zylinder mit der Imprägnierflüssigkeit in der Weise behandelt, daß man nach der Kompression plötzlich Luftverdünnung eintreten läßt.
Brit. P. Nr. 24[illegible]/1910, Zus. Pat. Nr. 5[illegible]71 D. R. P. Nr. 24[illegible]	Hellesdegri, S. und Berdinsleh, E.	Das zu imprägnierende Holz wird zunächst und zwar ohne Verletzung der Holzfasern mit Oeffnungen versehen.
Brit. P. Nr. 21[illegible]/1911	Mutdyn, A. W	Holz wird in kaltem Zustande unter Vakuum gesetzt, dann unter Vakuum erhitzt, gedämpft und vorzugsweise mit Druck e bitzt
Deutsche K.-Pat. 2[illegible]	Aradi, J	Holz wird mit nur wenig Oeffnungen aufweisenden Blechmäntel umgeben, sterilisiert und sodann werden die Oeffnungen zum Zwecke der Konservierung von Grubenholz.
116302	Ohlard, W	Hölzer werden in einer zur Baumstruktur gerichteten parallelen Richtung zerlegt, die einzelnen Schichten imprägniert und wieder zusammengesetzt.
117160	Walter, J	Imprägnierung des Holzes mit Lösung solcher leichtflüchtiger Salze oder Chemikalien, die bei dieser Temperatur leichter flüchtig sind
117821	Willett, S.	Holz wird in den Oberraum einer luftdicht verschließbaren Imprägnierungsbehälters oberhalb der Imprägnierflüssigkeit eingebracht, darauf evakuiert und hierauf wird der Holz in die tiefere Imprägnierflüssigkeit eingebracht.
4[illegible]	Strachan, D. B	Holz wird evakuiert und dann die Imprägnierflüssigkeit unter atmosphärischem Druck angegeben.
131406	Adolphs, P.	Hölzerne Kastenmöbel werden außen mit einem feuerfesten Anstrich versehen, dann mit flammsicherem Gewebe und schließlich mit Blech umkleidet.
1[illegible]	Wetterseeo, C.	Das zu imprägnierende Holz wird vor der Imprägnierung mit starkem Luft- oder Gasdruck behandelt und dieser während der Imprägnierung gesteigert
163015	Bader, Wacker, J.	Grubenhölzer werden auf einem Wagen in eine Imprägnierflüssigkeit gebracht
17[illegible]751	West, H. J.	Holz wird in die Tränkungsflüssigkeit eingebracht, ein elektrischer Strom hindurchgeschickt, wobei das Holz zwischen den Metallelektroden festgehalten wird
175881	Loeb, R.	Der Imprägnierschacht wird vor Auftragen eines später zu benutzenden geeigneten Füllmittels auf die Hirnfläche des Holzes durch Umkämmen oder Umgießen mit einem leicht form- oder schneidbaren Metall gebildet.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche K.-Pat. 1[illegible]8	Hirlle Aktiengesellschaft Merchler-Werke Abt. G. Bochum, H.	Das Imprägniermittel wird zu feinem Nebel zerstäubt auf das Holz zur Einwirkung gebracht
2[illegible]5504, zusätzl. P. Nr. 4[illegible] franz. P. Nr. 37[illegible]		Imprägnieren des Holzes von der Stirnseite her in mit Siebböden ausgestatteten Zylindern, wobei in den leeren Räumen ein Kal aus Wasser und feinkörnigem Sand Ziegelmehl oder dgl. kräftig eingepreßt wird.
D. R. P. Nr. 2[illegible]5051 Zus. P. Nr. 2[illegible]040	Billinger, E.	Imprägnierung von Holzstämmen in drehbaren Rohren bei herausragenden Enden unter Anwendung eines indifferenten gas- oder dampfförmigen Druckmittels.
D. R. P. Nr. 2[illegible]1042, Zus. P. Nr. 27381, 27[illegible]2 und 2[illegible]04	Helsding, B. Cie	Vor der Einführung der Imprägnierflüssigkeit in das Holz läßt man den zu letzterem ruhenden Druck auf
D. R. P. Nr. 2[illegible]11	"	Zum Herausbefördern der Imprägnierflüssigkeit aus dem Holz dient ein Vakuum
2[illegible]1285, franz. P. Nr. 401740	Bourbeele, M.	Hölzer von größerer Länge werden bei stark geneigter bezw. mehr oder weniger senkrechter Stellung des Imprägnierzylinders von unten her mit Imprägnierflüssigkeit unter starkem Druck, und sodann mit einem durch Freigabe einer großen Oeffnung plötzlich entspannt und nach Schließen des letzteren abgezogen
D. R. P. Nr. 2[illegible]5541 Zus. P. Nr. 42718, franz. P. Nr. 925292, Ital. P. Nr. 5[illegible]441	Chateau, J. und Mardlan, J.	Das Holz wird mit Hilfe von nacheinander angewendetem Wasserdampf und Druckluft mit einer imprägnierenden Flüssigkeit behandelt.
Oest. P. Nr. 2[illegible]040, franz. P. Nr. 5[illegible]000, Ital. P. Nr. 3[illegible]002	Kann, G.	Das zu imprägnierende Holz wird durch Umgießen des Stammes mit Stücken mit einem Ring aus erstarrendem Material und durch Aufpressen dieses Ringes gegen den Rand oder die Wand des Imprägnierbehälters abgedichtet.
Oest. P. Nr. 5[illegible] und 5[illegible] schwed. P. Nr. 4[illegible]	Pellifa, J. und Hendus, B.	Das Holz wird im evakuierten Gefäß imprägniert, evakuiert und nachmals imprägniert.
Oest. P. Nr. 4[illegible]	Charron, J. und Mirdlen, J.	Gru mit einem Antiseptikum zu behandelnde Holz wird einer vorbereitenden Dämpfung bei verschiedenen Temperaturen unterworfen
Schweiz. P. Nr. 4[illegible]	Kann	Die Imprägnierstoffe werden den Stirnenden der Hölzer extra durch Druck einer Luftpumpe zugeführt
Amerikan. Patente		
5[illegible]	Tyler, A. D.	Eintauchen des Holzes in das flüssige heiße Imprägnierungsmittel und Abkühlenlassen unter Druck.
6[illegible]	Lloyd, J. T.	Erhitzen des Holzes mit Dampf bei 325–500° und Karbonisieren.
4[illegible]	Sachsel, M. und O'Neil, W. D.	Einzelnes des Holzes in einem Zylinder in einer überhitzten Dampfatmosphäre, Imprägnieren des mich gemachten Holzes und Trocknen.
5[illegible]	Farrell, J. L.	Allmähliches Erhitzen der das Holz umgebenden Imprägnierungs-Flüssigkeit unter Druck
6[illegible] 6[illegible]	"	Man läßt auf das Holz in Richtung der Kerne die flüssigen Reagenzien wiederholt einwirken
7[illegible]	Böpling, M.	Das zu imprägnierende Holz wird erst einem starken Luft- oder Gasdruck unterworfen.
7[illegible]	Farrell, J. L.	Das Holz wird zunächst mit einer wässrigen Lösung einer Substanz ohne Abschluß der Luft behandelt, dann eine zweite Lösung unter Luftabschluß und Druck eingetrieben zur Feuersicherstellung des Holzes
8[illegible]	Jones, W. C. Stratford, B. J., Byrnes, F. B. und Nixon, E. J.	Das Holz wird erhitzt, dann evakuiert, dann imprägniert mit Druck u. schließlich unter Hochdruckluft gesetzt.

Digitized by Google

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Amerik. Patente		
815404	Cand, J. H.	Das Holz wird in einem geschlossenen Behälter der Einwirkung einer Imprägnierungs-Gemisches unter Druck ausgesetzt, wobei man die Imprägnierungsflüssigkeit zirkulieren läßt.
820816	Gallul, J. W.	Das Holz wird mittels Druck mit Dampf behandelt.
866622	Pindding, Th. N.	Holz für Seeweeds wird zum Schutze gegen den Tiefeswurm in Seewasser mit dem elektrischen Strom behandelt.
802488	Lindim, S. W.	Holz wird erst unter Druck gesetzt und dann unter Druck mit der Imprägnierflüssigkeit behandelt.
803816	Fulmm, H. F. und Jones, H.	Der obere Teil von Holzpfosten wird ausgehöhlt, eine Desinfektionsflüssigkeit in die Höhlung eingebracht und diese durch eine schnell härtende Substanz verschlossen.
830237, 830480	Bandlm, W.	Das Holz wird in einem geschlossenen Behälter der Einwirkung einer nichtwässrigen Imprägnierflüssigkeit ausgesetzt, dann erhitzt und schließlich bei niedriger Temperatur mit kaltem komprimierten Gas behandelt.
817205	Diamond, E.	Das zu imprägnierende Holz und die Imprägnierflüssigkeit stellen einen Kessel auf, worauf man einen Teil der Flüssigkeit ohne Luftzutritt entfernt und dann wieder zuführt.
819000	Endmiss, J. L.	Holzgegenstände werden in die Bad von den Holz wasserdicht machenden Flüssigkeiten eingetaucht und dann teilweise karbonisiert.
831005	Nelson, J. M.	Das Holz wird bei 100° C der Einwirkung eines geeigneten Imprägnierflüssigkeit unterworfen, dann die Temperatur erhöht, dann gestiegen und schließlich an offener Luft abkühlen gelassen.
848693, franz. P. Nr. 375840 und Zus. Nr. 8520	Cantrim, J. und Mukhin, J.	Holz wird mehrere Male angefeuchtet und unter Vakuum gesetzt, dann die imprägnierende Lösung unter Druck eingeführt und mit Hilfe geeigneter Hilfsstoffe unter Druck in dem Holze verteilt.
863889	Dundim, P. F.	Das Holz wird erhitzt, evakuiert, dann unter Druck imprägniert.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Amerik. Patente		
972250	Nelsonis, J. L.	Behandeln des Holzes nach der Kurdumsation mit einem die Poren füllenden wasserunlöslichen Mineral zu Herstellung von stark und stabilbeständigem Material.
1006864	Köpling, M.	Erst wird das Holz unter Druck imprägniert, dann einem Vakuum und schließlich wieder einem Druck ausgesetzt.
1012207, 1019024	Kolmmerny A. u. Hallundgaa S.	Man bringt in dem Holz schmale radiale Oeffnungen an und imprägniert die dann unter Druck.
franz. P. Nr. 425347		
Franz. Patente		
317530	Gottlé, M.	Mit einer Salzlösung imprägniertes Holz wird einem elektrischen Wechselstrom unterworfen.
372192	Sociétés anonymes in Grenzmannin und Lugno	Holz wird erst mit kaltem Wasser behandelt und darauf eine dritte Flüssigkeit eingeführt.
379065	Kuppler, E.	Behandlung des Holzes in geschlossenen Gefäßen mit einer Imprägnierflüssigkeit unter Druck.
380653	Société anonyme des Kieselins Canal Alex Franchéé Cie.	Man mischt dem Holz die Wasser-Imprägnierungsmittel zu.
3868 4	Mitchell, N. und Vinmanns, J.	Behandeln der Holzpfähle mit einer antiseptischen Flüssigkeit in der Wärme.
402027	Jodis, A. und Cambert, M.	Erst wird das Holz mit Wasserdampf und dann mit dem Imprägniermittel behandelt.
412902	Martini, I.	Das Holz wird mit Wasserdampf behandelt und mattiert.
420089	Kersten, I.	Das Holz wird mit Wasserdampf behandelt.
431540, franz. Pat. Nr. 54818	„Tmim" Fabrikmannin Rumanny Innung	Die die Pfähle umgebende Erde wird mit in Wasser unlöslichen Hydrokonzentrierungsmitteln imprägniert oder getränkt.

Papierstoff- oder Zellstoffgarne.

Von Josef Spanner, I. Fachschuldirektor. (Schluß.)

Eigenschaften und Verwendungsgebiete.

Um die Umstellung nunmehr mit den Eigenschaften der Anwendungsmöglichkeiten bekannt werden, dann mit ist kann man zu einem überzeugenden Resultat gelangen. Beginnen wir mit der Zugfestigkeit, so muß anlangt zugegeben werden, daß diese gegenüber Jute, als dem Hauptkonkurrenten um beiläufig 1/3 zurückstehen. — Hingegen günstigen ist es schon mit dem Verhältnis, also die Abnützung gegen menschenschen Reiben, welches bei Jute bekanntlich sehr ungünstig ist. Eine technische Versuchsanstalt für Materialprüfung gab als Resultat bei einem solchen Versuche an (es wurden zwei möglichst gleichartigen Leinen und zwei Lederwalzen benützt), daß sich das Papierzellstoffgarn mit den Zahlen für Kette 12/mal und für den Schuß sogar 30mal als haltbarer wie Jute erwiesen hat. Wenn man auch diese Fähigkeit dieses besonderen Fadens nicht als Universalangabe verhalten kann, da doch die verschieden erzeugten Garne sich nicht immer gleich zeigen werden, so ergibt dem immerhin die bemerkenswerte Tatsache, daß man Zellstoffgarn beruhigt als für diese Haltbarkeit bedeutend höher vorziehen kann. — Ein weiterer Punkt ist der Drehung, denn mit der Zudrehung wächst die Festigkeit des Fadens. Ich glaube nicht weiter betonen zu müssen, daß dies seine natürlichen Grenze hat, wenn sich hier bald ein Verwinden (Abdrehen) zeigen möchte. Bei Textilien stellt man gerne Drehtabellen auf und richtet sich nach denen praktisch von probierten und nachgezählten Zudrehphasen (Turnomat). Ein Papierstoffgarn läßt sich dies nach Innenprobieren wohl schlechter machen, da dieselben Schichten aneinander halten bleiben und so beim Anlaufen das Nachzählen hindern. — Nach vorhaben Zellstoffgarn die Festigkeit, erhält es jedoch nach völligem Trockenheit wieder. — Ebenso ist das gesponnene außerordentlich glatt, gibt also keine Fäserchen ab, dem wieder den größere Durchlässigkeit als Jute gegenübersteht. Wie in der Fabrikationsweise erwähnt, wird dem, um diesem Nachteile abzuhelfen, textile niederwertige Abfallfasern (um beim dem Garnzange) beigemengt, die dann die Faserrauhere Oberfläche verleihen und sie für besondere Zwecke geeignet erscheinen lassen. Auch die Versuche durch aufgelernte textile Fäserchen Rauhigkeit zu geben ist besprochen worden. Andererseits ersetzte man bei Packstoffgewebe (Säcken) möglichste Undurchlässigkeit dadurch zu erreichen, daß dichte Kettaneinmischungen und große Schußzahl genommen werden, die Kalkulation zeigte jedoch nun zu hohen Erzeugungspreis und dadurch geringen Konkurrenzmöglichkeit. Besser erwies sich die Verkehrung für die Kette Zellstoffgarn und für den Schuß Jute zu verwenden, diese Weise haben dann verhältnismäßig gute Dichte. — Viel für sich hat

Digitized by Google

auch die völlige Geruchlosigkeit der Papierstoffgarne selbst im nassen Zustande wahrend. Jene meiste widerlich erhält. — Mit Chromkalien nitzusuhr zu imprägnieren, zeigte sich als ungeeignet, da grün Stein die Verwendungsmöglichkeit behindert. Vorteilhaft und praktisch erweisen sich eventuelle chemische Beigehen, wenn an dem Beispiel zwecks größerer Widerstandsfähigkeit gegen Feuchte nur der Drahtgebeeg zugemischt werden. Die Behandlung mit Gelatine gestattet sogar waschbare Papiergewebe herzustellen. — Endlich sei noch erwähnt, daß zufolge der chemischen Zusammensetzung die Zellstoffgarne nie schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität sind, wie auch dell Mottenfraß entsprechend nicht vorkommt.

Unter Hinweis von Beispielen sei die Verwendungsrichtung. Gibt reine Papierstoffgarne eignen sich für Senkn. ent dünn, wenn dünnbrn mehr erhalt undurchlässig nun brauchen, ohne auch die manchl sich für den Trägen die Glätte angenehm bemerkbar, wie ebenfalls der Umstand, daß die Zubindem Schwingkeiten bereitet. Sekundär die Reißfestigkeit zu erhöhen, wird man in diesem Falle besser tun, einen Hilfsstoff wie Jute und Zellstoffgarn zu verzwirnen. Die beständige Wahrnehmung bei dieser Warenart die Gewähr, leichteren Absatz zu finden. Von Bedeutung sind die neuen Sorten, die aus Verzwirnungen von Zellulosegarn und Baumwollabfällen bestehen, welche zur Zeit um 20 Prozent billiger kommen als solche aus reiner Jute (der Jetzpreis steht jetzt hoch, dürfte aber eher steigen als fallen). Am günstigsten macht sich als Packgewebe aus Zellstoff geeignet, wenn es als Hülle für Schnitzwollwaren und leinen Tuchen gebraucht wird, da die bei der Durchreibung der Papierschichte oft entstehenden Faserverunreinigungen durch Jute wegfallen. Die hierbei gebräuchlichsten Garnnummern sind 0,5 bis 4 metrisch.

Feinere Papiergarne (rein oder gemischt mit Baumwolle, Wollgarn, auch Leinen oder Hanf) finden mitunter den hohen Glanzes und die Glätte (wie sie pflanzlichen Rohstoffen nie erreichen können) und wegen der inhärenten gefälligen Farben eventuell auch die Druckmaster, immer mehr verbreitete Anwendung, wie es bereits Dekorations-, Möbel- und Kleiderstoffen, letztere heben sehr geringes Gewicht. Bekannt ist dieserhalb, daß man heute leicht wasser- und waschechte Färbungen bei Papiergarnen durchführen kann. — Ein besonderer Artikel der Zukunft sind Wundbehandlungsmittel, die bedeutend billiger sind wie solche aus Jute (Kopfstoffe) und überdies keine Steck- und Bakterienlager. Mit dem haarigen Jutegarn hängt sich jedes Stäubchen eher fest, wie vom hygienischen Standpunkt dünkt für die Gesundheit gefährlich bezeichnet werden muß und eine ständige Sorge der Hausfrau bildet. — Weiters stellt man her Matten, Läufer, Teppiche, Gartenstühlen u. dgl., die sich wegen der geringen Wärmeleitung auszeichnen. Gewebte Matten aus Papierstoffgarn unterscheiden sich von den sogenannten Japanmatten kaum an einem Ansehen, wogegen letztere, da zu aus der kurzfaserigen Binsenart bestehen, handgeflochten sind und sehr teuer zu stehen kommen. In diesen Gruppe gehören die hygienischen Artikel der Körperpflege zum Beispiel: Bettücher, Kissen, Schlafsäcke usw. — Eine weitere Anwendungsart ergibt sich als Füllbette bei Fußwärmer (Teppichen). Für allerlei Schnüre und für Seilerwaren (Papierstoffgarn mit Manillahanf imprägniert). Ebenso wären zu nennen: Besatzartikel, Borten, Hosenträger, Schutzgürtel (Zellstoffgarn mit Leinen oder Baumwolle), Spitzen, Posamente, Taschen, Beutel, Netze, Damenhelfermen, Schuh für Wechselzüchtbälchen etc. Die Gerne zu den letzteren Artikeln sind weit stärker wie überhaupt angeführten Garne durch Textilabfälle. Diese Spezialgegenstände werden oft sehr schöne Preise und keine ich selbst Gelegenheit, im Markte zu bestehen, wo Leute die Schönheit und Wohlfeilheit der neuen Spagatartikel hatten, die effektiv nur aus Papierstoffgarn waren. Es ist wirklich schwer für einen Nichtkenner, ein besseres Papierstoffgarn sofort zu erkennen, bei starken Sorten ist es unbedingt leichter, da das Kalendern nicht so einwirken kann. — Die waschbaren Erzeugnisse als Handtücher, Küchenwäsche, Wischtücher, Putztücher u. dgl. sind ziemlich ungefällig und auch eigenartig waschbar. Sie werden, wie schon bemerkt, vorher präpariert und im gummierten aus gewachsenen Materialien erzeugt (Hanfwerggarnkette und Zellstoffgarnschuß). Den gummierten Dauerhaftigkeit steht der Anderen niedrige Preis gegenüber. — Für Bett- und Tischwäsche, Metratzengewebe usw. wird Leinen- oder Hanfkette und Papierstoffgarnschuß vorzugsweise benützt. Der geringe Preis von 1/3 gegen Baumwolle, 1/2 gegen Leinen lassen auch in diesen und den vorstehenden schwierigen unmöglichen Fälle neuen dauernden Absatz rechnen. — Interessant ist die Probe, künstliche Schwämme aus Papiergarnstoff zu erzeugen, solche aus Gummi sind bekannt. Nach einem Bericht die „Annalen" wird Papierstoff (Papiergarnstoff) und Zinkchlorid zu einem mahlenden Brei angemacht. Nach einem Zusatz von Kochsalz und Auspolnt mit Alkohol wird die Masse unter mäßigem Auspressen zu einem schwammähnlichen Gebilde geformt. Dieses bleibt im Wasser unversehrt, läßt sich leicht quellen und soll die Hand angenehm reiben ohne zu kratzen. Wenn man der chemischen Behandlung kein Gummi zu bemerken wäre und keine Abbröckeln entstehen möchte, würden die Gummischwämme bedeutend überlegen sein. — Schließlich will ich noch eine neue Verwendung erwähnen, die dann besteht, daß das Untergewebe für Linoleum mit Vorteil aus einer Jutekette mit Zellstoffschuß zu erzeugen wäre. Die Jutekette kann man dann beim Walzprozeß auf die möglichste Dehnungsfähigkeit einstellen. Der Papierschuß wäre lose und engedreht anzutragen und soll derselbe mit beim Ladenanschlag die Kettfäden zusammenziehend zu einem abgebundenen Gewebe vereinen. Dieser Schuß ist nicht in der Lage, der Linoleumbahn nach dem Walzen Pressen und Wärme entgegenzuwirken wie dies die mehrfach gedrehten Garne vermögen, und bietet so die Gewähr, ein homogenes Gebilde zu fördern. Sollte sich dies praktisch nicht bewährten, was übrigens sehr wahrscheinlich ist, dann wäre eine großer Verwendungsgebiet neu erschlossen.

Bevor das Schlußwort folgt, will ich an dieser Stelle in allgemeiner etwas über die wichtige Spezialweberei für Papiergarnstoffe einfügen. Diesbezüglich der erste ersichtlich Image, bei dem zu günstigem Resultat kann. Gleichwie weiter gebräuchlichen Art mit der Verwendung von gedrehten Fäden zurück, so wäre zu erwähnen, daß das trockene lustige Garn wie anderweitig bekannt mit Kreuzspulmaschinen überspult wird. Die Figur 6 verbildlicht eine solche Kreuzspule die mit den Spulenrahmen zeigt.

Fig. 6. Kreuzspule

Digitized by Google

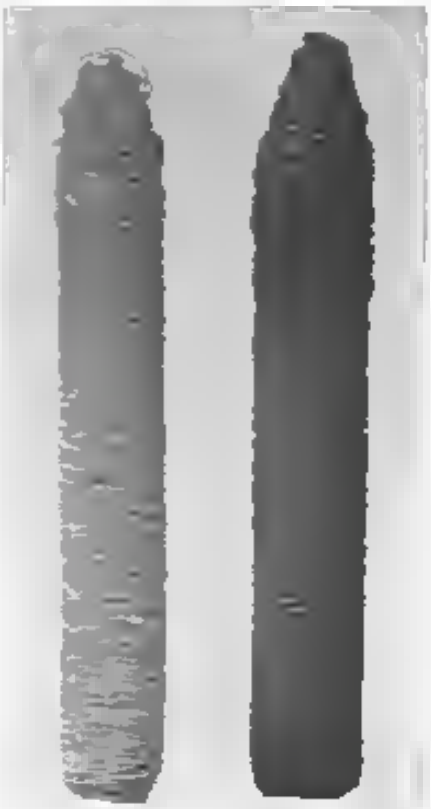


Fig. 6. Schleuchkopa-Schußspulen
Zwirn Nr 5, 2-fach; Garn Nr 2½, 1-fach.

etecht, den ersten Teil einer Schweil- oder Schermaschine bildet. Durch Zuhilfenahme der letzteren, in irgend einer gebräuchlichen Form, wird die Kette in richtiger Dichte, Breite und Lagen angeordnet und auf den Kettenbaum am Schlusse vereinigt. Von einer näheren Beschreibung dieser bekannten Konstruktionen und Methoden soll der Kürzung wegen abgesehen werden. Geschlichter brauchen nicht zu werden, da die Zellstoffäden an und für sich genug Festigkeit und Glätte besitzen. Die Kette ist am Stuhle weniger zu spannen als für Jute, der Schuß hingegen mehr zu bremsen, da sonst eine schlechtere Ware entsteht. Die Form der Schußspulen ist meist „Schleuchkopf", wie bei der Jute und anderen starken Garnen gebraucht, um trotz der größeren Stärke den Faden den Stuhl länger laufen lassen zu können (Spulenkörper fällt weg). Die Schleuchkopfspulen sind in den Schützen nur einzulegen und wird der Faden von innen abgezogen. Das weitere ist nun in gewohnter Weise durchzuführen. Figur 6 zeigt 2 solcher Schleuchkopfspulen im Bilde, der eine war Nr 5/2-fach und der andere Nr 2½ einfach, somit einfaches Garn und Zwirn von gleicher Stärke. Wie bei der Hauptbesprechung betont, werden häufig auf der Fadenspinnmaschine die Garne direkt an Schleuchkopfspulen gewunden und sind dann ohne Umspulen verwendbar. Hat man jedoch solche Systeme im Gebrauche, welche zu gewöhnlichen Kopfformen aufwinden, dann muß auf einer separaten Schleuchkopf-Schußspulmaschine das Schußgarn überspult werden. Einige Gewebeproben sind im Bilde Figur 7 zusammengestellt.

In neuerer Zeit bürgern sich aus flachen Papierstreifen bestehende Gewebe ein. Die ersten Versuche waren gedrehte Ketten mit flachem bandartigen Schusse, der erst nach Umteilt des Faches und dem Blattanschlage die Verbindung von Kette und Schuß hervorruft. (Siehe früher Linoleum.) Ebenso bestehen Gewebe in Kette und Schuß aus flechtregendem Papierstreifen, die mit oder ohne dazwischen angeordneten Bindeketten, beziehungsweise Bindeschüssen, aus Textilien gearbeitet werden. Wie bei Roßhaarstühlen, so wird auch hier der flache Schußstreifen auf einer feststehenden Schußspule bereitgehalten und durch eine Greiferzange zwischen das Fach eingetragen. Zufolge der ruckweisen Einziehung besteht beständig die Gefahr, daß der Papierstreifen reißt und müssen deshalb diese Stühle langsamer laufen (durch eine höhere Tourenzahl) und Häufung der Stuhlstillstände durch Zerreißen des Papierbandes, konnte keine größere Produktion erzielt werden. Die so gewebten Waren waren Wandverkleidungen, Fensterrollen, Vorhänge, Bettunterlagen u. dgl. m., müssen aber billige Marktpreise haben und konnten bei dieser Erzeugungsweise (große Anschaffungskosten, großer Arbeitslohn und geringe Produktion) nicht recht florieren. Erreicht wurden

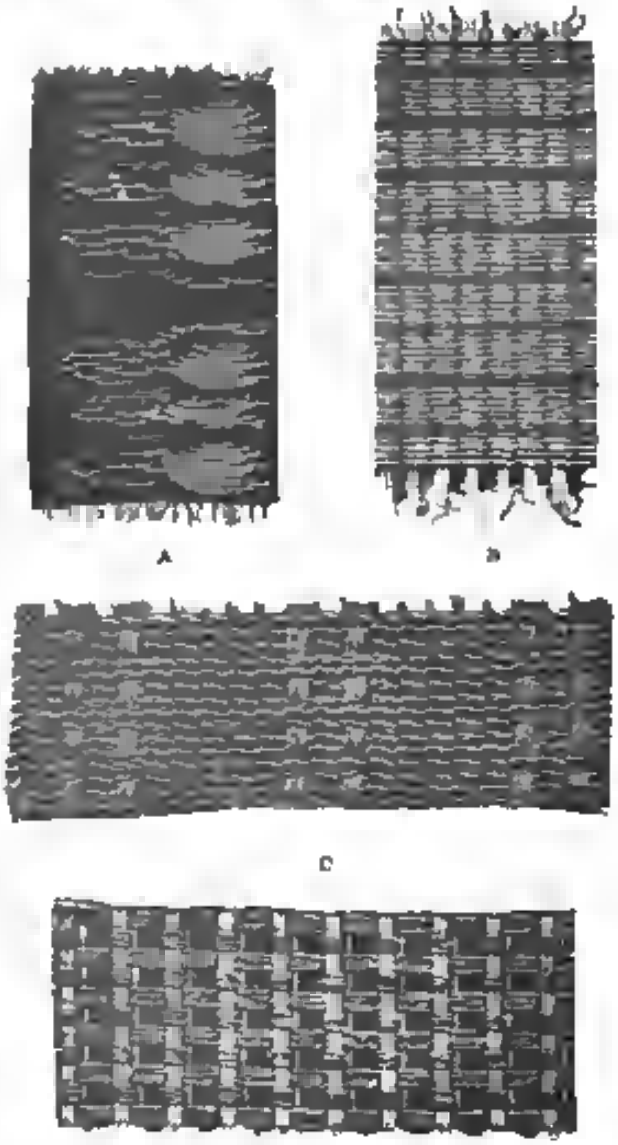
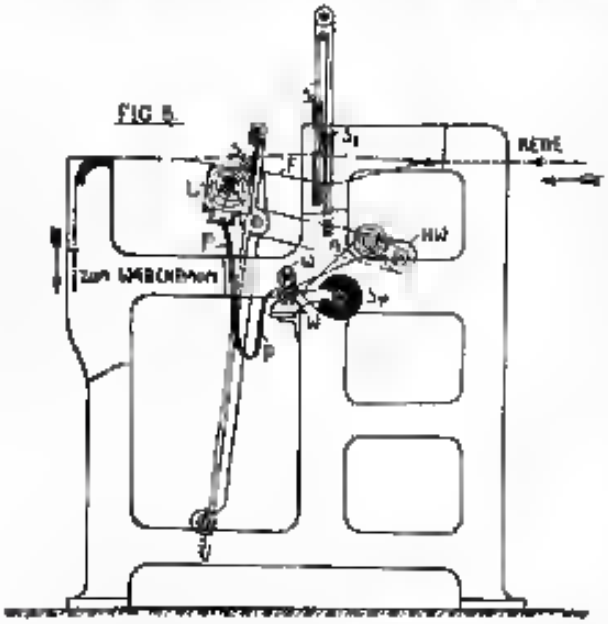
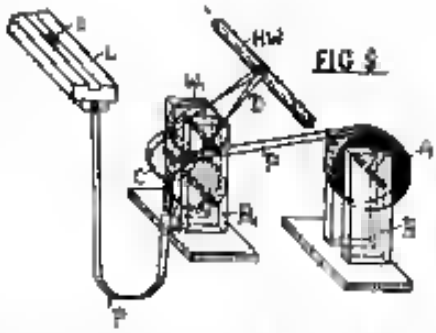


Fig. 7. Gewebebilder
A) Gemusterter Wandbehangstoff. (Kette-Baumwolle.)
B) Dekorationsstoff C. (Kette-Baumwollkordel, Füllkette und Schuß-Zellstoffgarn).
C) und D) Gemusterte Läufer ganz aus Papierstoffgarn.

jedoch dieses Ziel durch eine patentierte Verbesserung der „Deutschen Faenrweberei in Chemnitz", welche vorsieht, daß der Papierstreifen von einer Spule aus mit gleichmäßiger Geschwindigkeit bis in die Nähe seiner Verwendungsstelle, die Lade des Webstuhles, zugeführt wird. Er hängt infolgedessen lose herab und braucht nur glatt gerungen werden; denn in Bogenform hängende Vorratsstreifen bildet sich immer früher als bis er ruckweise angezogen wird. Das Ausführungsbeispiel stellt die Figur 8 als rechte Seitenansicht eines solchen Stuhles dar. F ist das Kettbänderfach durch die Schäfte S_1 und S_2 verursacht. Außer dem Schützen S_1, welcher den Bindeschuß in das Fach einträgt, ist noch eine besondere Greifervorrichtung zu denken, welche in der wie oben erwähnten Weise den Papierstreifen P erfaßt und durch das Fach zieht. (Nicht gezeichnet: durch eine Oeffnung der Ladenbahn L hindurch müßte die Schere mit der Fadenhaltevorrichtung bis in die Höhe des Fadens emporreichen.) Den Schußpapierstreifen bei



findet sich auf der lose drehbaren Spule Sp aufgewickelt und nimmt seinen Lauf durch ein Lieferwalzenpaar W und W_1 hindurch. Die Walze W erhält von einer Rolle der Hauptwelle H W mittels Schnurtrieb A ständige gleichmäßige Drehung, während die Walze W_1 durch eine Kulisse geführt, mit der eigenen Schwere entlegt und dadurch die Reibung verursacht, welche die Mitnahme hervorruft. Durch diesen fortwährenden Abziehen des Lieferwalzenpaares hängt auch die Papierstreifen in Bogenform durch, wird dann von Greifzähnchen eingetragen und beiden fast gerade gezogen; bis zum nächsten Schuß kann sich zwischenzeitlich wieder genügend Vorrat ansammeln. Die Gefahr des Zerreißens durch ruckweises Anziehen ist damit ausgeschlossen. Aber auch bei alten Stuhl Konstruktionen kann die Vorrichtung eingebaut werden. Man lagert dann noch Figur 9, die Schußmetallrolle A in einem Ständer B und leitet den flachen Papierstreifen P durch das Abziehwalzenpaar W und W_1, das in einem zweiten Ständer B_1 untergebracht ist. Zwischen dem Walzenpaare und der Lade L bildet der Streifen P eine Schleife, aus welcher der Greifer G sich das nötige Schußmaterial holt. Die Abzugwalze W erhält auf der Welle eine Schnurscheibe C angebracht, welche durch eine Schnur (Kordel) D von der Hauptwelle H W des Stuhles unentbehrlichen Antrieb erhält, und hierdurch Drehung. W_1 liegt durch die eigene



Schwere wieder auf. Das übrige ist wie vorstehend. Wir ersehen aus dem Vorigen schon, daß man sich auch auf diesem Gebiete dem Fortschritte angepaßt hat.

Dem Schlusse zueilend verbleibt jetzt noch eine kurze Uebersicht einzugliedern. Die Konkurrenzfähigkeit des Papierstoffgarnes steht außer Frage, denn der Erzeugungspreis wird sich immer günstiger gestalten und das eigene Material das Weitere selbst besorgen. Man kann behaupten, schon heute sind diese Industrieartikel eine Konkurrenz für Flachswerg und Baumwollverzwirnung und eine scharfe Ersatzware für Jute. Wenn auch nicht behauptet werden kann, daß die Zellstoffgarne die Jute vollständig verdrängen werden (übrigens wurde diese Aussage von Fachleuten als nullinhaltlich gemacht, trotzdem sie von Gegnern häufig zitiert wird), so ist es immerhin unumstößlich wahr, daß es schon dieses Artikel gibt, bei welchen die Jute vollkommener ersetzt wurde. Andere Felder wird das Papierstoffgarn allerdings schwerer allein oder höchstens mit der Jute vereint erobern können. Es wäre zuzumehr

Fig. 10. Gehaspelte Garne.
3/1-fach Garn; 4/2-fach — Zwirn; 4/1-fach — Eisengarn

an die Zeit, daß beide Fabrikationszweige nach das vor Augen halten und miteinander nebeneinand ihren Platz ausfüllen. Absatz ist genug da und wäre immer noch zu finden.

Wir könnten es nur begrüßen, wenn sich die Zellstoffgarnfabrikation heben und vervollkommnen möchte, denn dann werden unsere einheimischen Produkte an Wert gewinnen und wir von den ausländischen Rohmaterialien wenigstens etwas unabhängiger werden. Nicht nur ein Patriot, sondern jeder weitsichtig Denkende ist verpflichtet, dieses Bestreben zu fördern und diesem neuen Zweige Vertrauen zu schaffen. Es sind doch schon Schwierigkeiten genug, die sich unentbehrlich entgegenstellen! Wie mühsam ist es zu Zeit, neue Industrien zu gründen und einzuführen, denn jedes Ereignis soll tadellos dastehen, während die vorhandenen jahrhundertlangen Erfahrung nur Seite heben. Ein Fehler unserer jungen Erzeugung ist es leider jedenfalls, daß sie sich vorerst nur auf die Garnfabrikation erstreckte und anderen die Verwertung überließ. Sollten aber jedoch die neuen Betriebsgruppen Spinnerei, Weberei und die Fabrikation der Spezialartikel miteinander verbunden weiterbilden, so wird ein Aufblühen sicher nicht ausbleiben; jetzt muß man noch mit jedem Prozentsatz rechnen. Wenn dann aber es neue Verwendungsgruppen ergänzlich werden, wo der Zellstoffgarn wohl nicht das Hauptmaterial doch nur brauchbares Ersatzmaterial ist, dann wird die Sachlage jede einzelne Annäherung gestatten. Vorerst wird wohl noch eine Umwälzung dahin eintreten, daß die ganze Teilung des Ganzstoffes dem Trockenteilverfahren wird weichen müssen, denn nach dem heutigen Stande ist der letztere ökonomischer und ertragfähiger. Auch ist kaum anzunehmen, daß das erste Verfahren durch irgend eine maschinelle Neuerung den Vorrang zurück nehme.

Ich betone noch, daß nur zwei weitere neue Verwendungsarten angedeutet wurden, die nach dem Vorversuchen recht befriedigende Ergebnisse gezeitigt haben sollen, da sie noch nicht patentamtlich erledigt sind, kann ich darüber erst in einiger Zeit berichten. Ich werde dann Gelegenheit nehmen und darauf zurückkommen.

Als Leitsatz gebe ich die Nummerierung an, die bei Papierstoffgarnen nur meistens erfolgt, also benötigt endere Systeme nichts bemerkt werden braucht.

1000 m Zellstoffgarn als Fadenlänge bei dem Gewichte 1 kg ist die Nro. 1 metr.

2000 m Zellstoffgarn als Fadenlänge, bei dem Gewichte 1 kg ist die Nro. 2 metr. usw.

5/2fach Papierstoffgarn bedeutet 5000 m Fadenlänge 2, also gleichwertig mit 2 5/1 (2½fach metrisch).

Würde man die Werte in Grammen ausdrücken wollen, dann ist anzuschreiben:

Nro. 3/1 = 3 m Fadenlänge auf 1 g oder
Nro. 1/nn = ¾ m „ „ 1 g usw.

Einfache Papierstoffgarne werden meist von der Nro. 1/n angefangen bis Nro. 7/n lagernd angefertigt; doch sind auch höhere Nummern z. B. 12/n, 13/n etc. gebräuchlich.

Verkauft wird nach Kilogrammen und am häufigsten in Strähnform, zu welchem Behufe das Zellstoffgarn auf einen Haspel oder die Garnwelle in die gewöhnliche Form gebracht wurden muß. Laut der Figur 10 reicht man 3 verschiedene Garnsorten in merkfähigen Zustande.

Schließlich ist noch das eventuelle Verpacken zu 5 kg- oder 12 kg-Packete, das Etikettieren usw. vorzunehmen.

Maschinen zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau. (Schluß.)

Wesentlich vorteilhafter für die vorliegenden Zwecke als eine Scheibenmühle sind Kegelmühlen, bei denen die Mahlkörper Kegelmantelflächen besitzen, zwischen welchen das Gut gemahlen wird. Solche Maschinen werden vielfach benutzt, sowohl mit vertikaler als auch mit horizontaler Anordnung der Drehachse. Eine Ausführungsform der ersteren Bauart ist in Fig. 6 im Vertikalschnitt veranschaulicht (J. Kirk, Amerik. Pat. Nr. 888714). Der obere feststehende Mahlkörper 1 trägt an zentraler Zuführungsrohr 2 für die Pflanzenteile, das mit schräg. Rillen 3 versehen ist und eine Führungsbrücke 4 enthält, die an dem Läufer 5 befestigt ist. Zwischen der Schneckenbrücke und den scharfkantigen Rillen 3 findet eine Vorzerkleinerung der Guten statt. Die Arbeitsflächen der beiden Mahlkörper sind mit scharfen Rippen besetzt, welche am Körper 1 radial verlaufen, beim Läufer 5 dagegen tangential zur Stirnfläche der Schnecke 4; die Vertiefungen zwischen diesen Rippen werden nach dem Rande der Mahlkörper allmählich tiefer. Zur Kühlung der Körper 1 und 5 dienen vier Schraubenspindeln 6, an denen der Körper 1 am Maschinengestell aufgehängt ist. Der Läufer 5 trägt auf mehreren Rollen und wird durch ein Zahnrad 7 gedreht, das in den Zahnkranz 8 am Läufer eingreift. Da die Maschine für die Naßzerkleinerung der Pflanzenteile bestimmt ist, und Rohre 9 am Körper 1 angebracht, durch welche Wasser oder Dampf zwischen die Mahlkörper geleitet wird. Das am Umfange der Mahlkörper austretende Gut gelangt in einen Trog 10 und wird in diesem durch einen am Läufer 5 vorgesehenen Schaufel 11 zum Auslaß des Troges befördert. In der Regel werden mehrere Maschinen hintereinander angeordnet, so daß das Mahlgut von dem Trage der ersten Maschine in den Fülltrichter der zweiten gelangt. Die Holzteile werden hierbei langgemahlen und sodann fortgeschwemmt, während die Kautschukteilchen an einander haften und größere Stücke bilden. — Die Compagnie Générale d'Entreprises et d'Outillage in Paris verwendet die Pflanzenteile trocken in einer Kegelmühle gemäß Fig. 7 (Französ. Pat. Nr. 429179 und Brit. Pat. Nr. 10942 v. J. 1911). Der Wellen 5 des Läufers 9 ruht in einem verstellbaren Lager 13 und wird durch Kegelräder 11 von der Welle 12 angetrieben. Die feststehende Mahl-

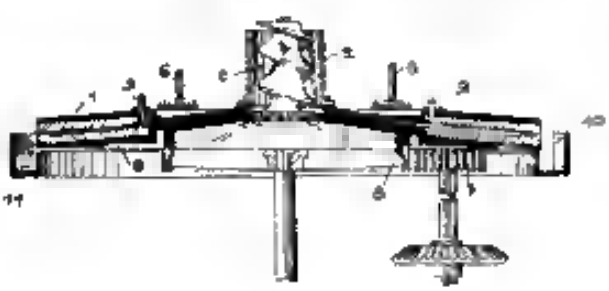


Fig. 6.

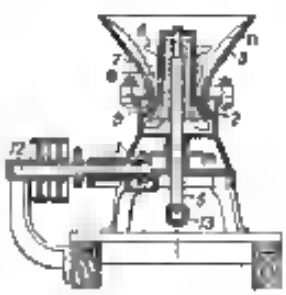


Fig. 7.

körper 2 schließt sich gemittelbar an den Fülltrichter 3 an, welcher ebenso mit scharfen Rippen 4 besetzt ist. Der Läufer trägt in den Trichter 3 hinein und trägt mehrere Ringe, 6, 7, 8 mit verschiedenartigen Schneiden. Das im Trichter 3 vorgekommene Gut wird zwischen den Mahlkörpern 2 und 9 gemahlen und gelangt sodann in eine Sichtvorrichtung, zweckmäßig ein Schüttelsieb, wo den Holz von dem Kautschuk abgesiebt wird.

Kegelmühlen mit horizontaler Achse sind in verschiedenen Ausführungsformen bekannt geworden, sie werden in der Regel bei der Rübenbehandlung verwendet. Aus Fig. 8 ist die Bauart der Société pour l'Exploitation du caoutchouc au Congo (Léon Geigel) ersichtlich (D. R. Patent Nr. 216191, Amer. Pt. Nr. 958918, Brit. Pt. Nr. 9084 v. J. 1909 und Französ. Pt. Nr. 399896). Der Maschinenrahmen A trägt auf der einen Seite zwei Kegelmühlen H, auf der entgegengesetzten eine weitere Mühle L. Die kegelförmigen Läufer J sind mit schraubenförmig verlaufenden Zähnen von dreieckigem Querschnitt versehen und drehen sich in heizbaren Gehäusen, deren Innenwandungen mit ähnlichen aber entgegengesetzt gerichteten Zähnen ausgerüstet sind. Der Antrieb erfolgt von der auf dem Maschinenrahmen A befindlichen Dampfmaschine K. Oberhalb der Kegelmühlen ist eine Scheibenmühle D bekannter Bauart angeordnet, deren Riemenscheibe E ebenfalls von der Dampfmaschine B gedreht wird. Das

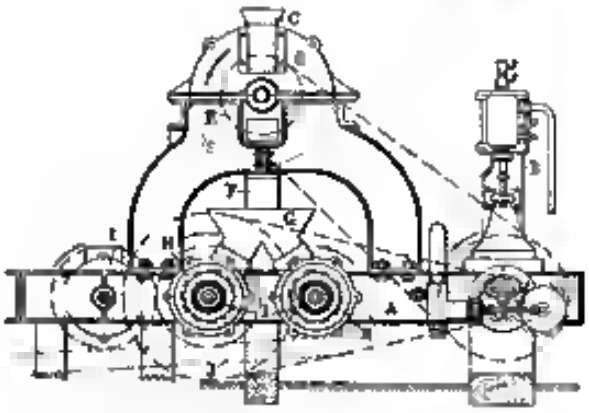


Fig. 8.

Material wird in den Trichter C eingefüllt, in der Mühle D zerkleinert und gelangt durch Kanal F in den Fülltrichter G für die Mühlen H. Aus diesem tritt es am vorderen Ende aus und fällt in eine Rinne J, welche es zu einer rotierenden Siebtrommel führt, in der das Holzteilchen und das Kautschuk durch Waschen von einander getrennt werden. Das die Zerkleinerung der Pflanzen erleichternde Wasser wird in den Trichter E geleitet und durchfließt mit dem Mahlgut die Maschine. Die Mühle L dient zum weiteren Bearbeiten des gewaschenen Materials, sie wird ebenso wie die anderen beiden Kegelmühlen mittels Dampf oder Heißwasser geheizt.

Anstatt für die Vorzerkleinerung eine Schnabelmühle zu benutzen, gibt man die Pflanzen vielfach ohne weiteres in eine Kegelmühle und ordnet mehrere solche Mühlen hintereinander an. Eine derartige Maschine nach den Patenten der The vien end geeetel tebber treel Ltd. (Brit. Pt. Nr. 18375 v. J. 1910 und Französ. Pt. Nr. 434277) zeigt Fig. 9. Es sind vier Kegelmühlen 1, 2, 3, 4 vorgesehen, von denen je zwei auf einer gemeinsamen Welle sitzen. Beide Wellen 5 und 6 werden von der Hauptwelle 7 durch Zahnräder angetrieben, die in einem Gehäuse 8 eingeschlossen sind. Um die schnellen Schub der kegelförmigen Läufer aufzuheben, sind die auf einer Welle befindlichen entgegengesetzt

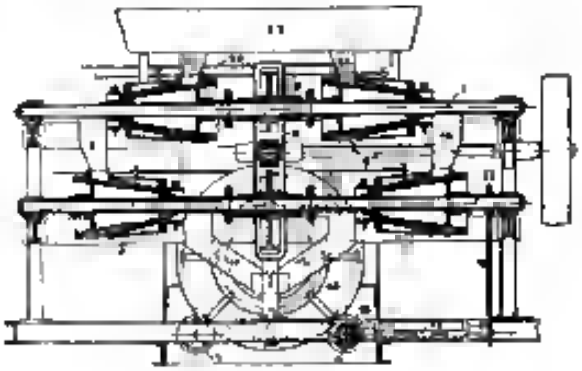
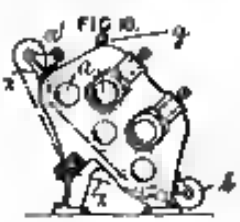


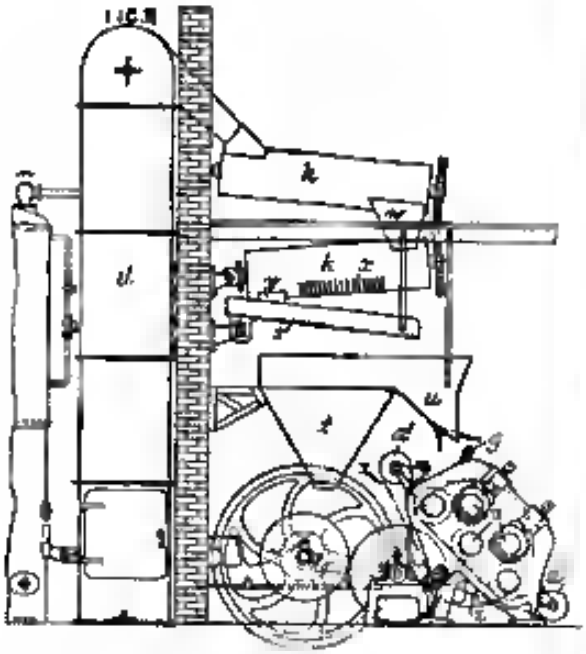
Fig. 9.

gerichtet angeordnet. Hierdurch wird auch gleichzeitig eine gute Materialführung erreicht, indem unmittelbar an das Austrittsende der Mühlen 1, 2 kurze Kanäle 9, 10 angeschlossen sind, die oberhalb der Fülltrichter der Mühlen 3 und 4 enden. Das bearbeitete Gut gelangt aus diesen Mühlen durch schräge Kanäle 11 und 12 in die unten im Maschinengestell auf Rollen 13, 14 gelagerte Siebtrommel 15, welche unter Vermittlung des Kettentriebes 16, Welle 17 und Zahnräder 18 von der Welle 6 gedreht wird. Durch Rohre 19 wird in die Heizmäntel der Mühlen Dampf geleitet, aus Rohr 20 fließt das nötige Wasser in die Einfülltrichter 21 und 22 der Mühlen 1 und 2, welche mit dem Behälter 23 für das Mahlgut in Verbindung stehen.

Weitere Ausführungsformen von Kegelmühlen mit abgeänderten Antrieb, einseitig an den Mühlen angeordneten Einfülltrichtern und besonders eingestalteter Zahnung der Läufer sind im Französ. Zusatzpatent Nr. 399896/14253 beschrieben. Zur Erleichterung des Transportes sind diese Maschinen in der Regel in mehrere Teilmaschinen zerlegbar, die leicht brechbar sind. Die rotierenden Teile laufen vielfach auf Kugellagern, so daß der Kraftbedarf ein geringer ist und unter Umständen der Handantrieb genügt.

Robert Bridge von der bekannten Firma David Bridge & Co. Ltd. (Brit. Pt. Nr. 16407 v. J. 1910) bedient sich zur Verarbeitung von Pflanzenteilen besonderer Walzwerke ähnlich den in der Kautschukindustrie benutzten. Es sind mehrere Walzenpaare vorgesehen, die das Mahlgut einmal oder in mehrfacher Wiederholung passiert. Die Walzenoberfläche sind entweder glatt oder mit schraubenförmig schräg zur Achse oder kreuzweise verlaufenden Nuten ausgerüstet. Es findet eine trockene Vorbehandlung sowie eine solche unter Zusatz von heißem oder kaltem Wasser statt; bei ersterer werden die feingemahlenen Holzteilchen durch einen Luftstrom fortgeblasen. In Fig. 10 ist ein Walzwerk der beschriebenen Art abgebildet. Fünf Walzen e sind im Maschinengestell derart angeordnet, daß je zwei zusammenarbeiten, ein drehen sich hierbei im Sinne der eingezeichneten Pfeile und werden so angetrieben, daß die Umfangsgeschwindigkeit der Walzen von oben nach unten hin zunimmt. Ein über Rollen a, b und eine Spannrolle geführtes endloses Band z teilt sich den einzelnen Walzen entlang und dient dazu, das Material wiederholt zwischen die Walzen zu bringen. Aus Rohr g wird Wasser zwischen die oberen Walzen geleitet. Bei verbesserter Anordnung der Walzenpaare übereinander werden zwischen den übereinanderliegenden Walzen Schaber vorgesehen,





welche das Material von den Walzen abstreifen, so daß es zwischen das nächste Walzenpaar fällt. Unter dem letzten befindet sich ein Trog, von dem ein Becherwerk das Gut wieder auf die oberste Walzen befördert.

Bei der Gesamtanlage von Bridge (Brit. Pt. Nr. 3040 v. J. 1910), welche Fig. 11 zeigt, ist zur trockenen Behandlung der Pflanzen mit dem Walzen eine besondere Einrichtung vorgesehen. Sie besteht aus zwei schräg liegenden Rohren k, in denen je eine Welle m (Fig. 12) mit einer Schnecke n dient. Zwischen den Windungen der Schnecken wird auf Welle m Arme o angeordnet, welche Walzen p mit verschiedenen Oberflächengestaltung tragen. Die mittels eines Becherwerkes d vom oberen Ende des unteren Rohres h gebrachten Pflanzenteile werden durch die Schnecke n im Rohr k entlang bewegt und hierbei von den Walzen p zerkleinert und gequetscht. Sie kommen nunmehr durch Kanal w in das mittlere Rohr k, welches am unteren Teil mit Löchern x versehen ist. Durch diese fallen die kleinen Zellinhaltsteilchen auf ein Schüttelsieb s, wohin auch das übrige Material durch Trichter y gelegt. Zur Aufnahme des durch Sieb s hindurchfallenden Gutes dient Behälter t, während die größeren Teile sich im Trichter u sammeln, die oberhalb der Walzwerke mündet. Diese entspricht der bereits beschriebenen Maschine (Fig. 10).

Eine von den bisher erwähnten Maschinen gänzlich abweichende ist die von Schmoele (Journal d'agriculture tropicale Nr. 41 S. 332—34, Nr. 37 S. 260). Bei dieser sind in einer rotierenden Trommel mehrere Walzen frei beweglich angeordnet, welche bei der Drehung der Trommel angehoben werden und sodann auf die in der Trommel befindlichen Pflanzenteile herabfallen. Hierdurch findet eine allmähliche Zerkleinerung der Pflanzen statt, die Kautschukteilchen ausreinigen sich, während die holzigen Bestandteile der Pflanzen zu Pulver gemahlen werden. Das aus der Maschine entnommene

Fig. 12.

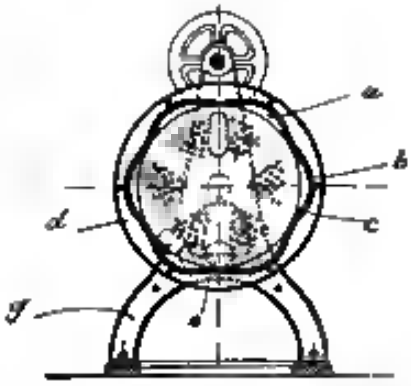


Fig. 13.

Gemisch von Kautschuk und Holzmehl wird unter Wasserzusatz weiterbehandelt und schließlich der Kautschuk ausgewaschen.

Die Maschine von Velenz (D. Reichspatent Nr. 250215, Britisches Patent Nr. 12040 vom Jahre 1910 und Französ. Patent Nr. 409771) welche in Fig. 13 im Vertikalschnitt veranschaulicht ist, stellt eine wesentliche Verbesserung der Schmoeleschen Maschine dar, sie war im übrigen auf der Kautschukausstellung in London 1911 auf dem Stande der Firme Francis Shaw zu sehen (vgl. Kunststoffe 1911 S. 323). Die Trommel a ist aus einzelnen Segmenten aus gewellten Blechen b zusammengesetzt, welche mit Löchern von etwa 1 cm Durchmesser und 3 bis 5 cm Abstand versehen sind. Außen auf den Blechen b sind ähnliche Bleche c angebracht mit viel kleineren Löchern von ungefähr 1 mm Durchmesser, die sehr nahe nebeneinander liegen. Die Böden d der Trommel werden in gleicher Weise durch gerichte Deckel gebildet. In der Trommel liegen frei beweglich mehrere schwere Walzen e von der Länge der Trommel. Sobald die Trommel nach dem Einbringen der Pflanzenteile gedreht wird, werden die Walzen in der Richtung der Drehung mitgenommen, fallen nach einem gewissen Hube auf die Pflanzenteile zurück und zerdrücken sie. Die Wellungen der Trommelwendungen, deren Krümmungsradius größer als der Radius der Quetschwalzen ist, verhindern ein Hängenbleiben der Walzen. Das entstehende Holzpulver wird mittels angeleiteten Wassers durch die Löcher in den Wänden der Trommel fortgeschwemmt. Die Zuleitung des Wassers erfolgt zweckmäßig durch die hohle Trommelachse hindurch. Der abgesonderte Kautschuk bildet größere Stücke, die in der Trommel zurückbleiben.

Bei einer der Schmoeleschen Maschine ähnlichen ersetzt W. A. Lawrence (Amerik. Pt. Nr. 982373 und Französ. Pt. Nr. 424785) die Quetschwalzen durch Kugeln, Steine oder andere schwere Körper (vgl. Fig. 14). Die Trommel 1 ist mit glasierten Ziegeln 2 ausgekleidet.

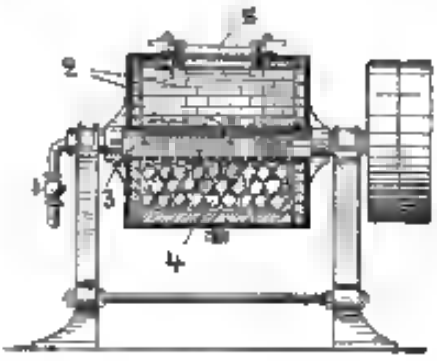


Fig. 14.

Digitized by Google

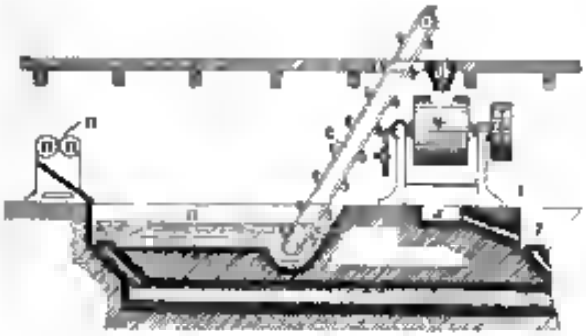


Fig. 15

und dreht sich um eine hohle Achse 3, welche mit zahlreichen Löchern versehen ist und zur Zuführung von Wasser dient. Als vorteilhaft hat es sich herausgestellt, die Trommel nur etwa bis zur Achse mit den Mahlkörpern 4 und über die Achse hinaus mit Wasser zu füllen. Nach Beendigung des Mahlprozesses wird der Deckel 5 durch ein Sieb ersetzt und das Mahlgut in ein Schwemmbassin abgelassen. Die Fig. 15 zeigt die Ansicht einer derartigen Anlage. Zum Vorbereiten der Pflanzen ist ein Walzwerk 1 vorgesehen, von dem das Gut in das Bassin 2 gelangt. Ein Becherwerk 3 entnimmt es von diesem und befördert es in die Kugelmühle 4. Diese wird in die Grube 5 entleert, welche durch Kanal 6 mit dem Schwemmbassin 7 in Verbindung steht. Bei dem Aufbereitungsverfahren findet eventuell ein Waschholländer bekannter Bauart Verwendung.

A. Dujardin (D. R. P. Nr. 237071, Brit. Pt. Nr. 23812 v. J. 1910 und Franz. Pt. Nr. 421354) benutzt ebenfalls eine Kugelmühle. Diese wird jedoch nicht in umlaufender, sondern eine hin- und herschwingende Bewegung versetzt oder wagrecht oder lotrecht hin und her verschoben. Hierdurch erzielt man eine wesentlich kräftigere Behandlung der Pflanzenteile, da die Schläge heftiger sind als bei Rotation. Außerdem ist eine erhebliche Steigerung der Umlaufzahl möglich, was bei rotierenden Kugelmühlen infolge der Wirkung der Zentrifugalkraft ausgeschlossen ist. Eine Ausführungsform der Maschine mit schwingender Trommel ist in Fig. 16 abgebildet. Im Gestell 1, 2 ist eine Kurbelwelle 4 gelagert, deren Zapfen durch Ansätze 11 am Boden der Trommel 10 geführt ist. Ohne an der Trommel 10 und Ansätze 9 vorgesehen, an welchen Lenkern 8 angreifen, die an den Wangen 1 und 2 des Gestells drehbar befestigt sind. Die Trommel wird demgemäß bei Rotation der Welle 4 in Schwingungen versetzt. Löcher 12 im Boden der Trommel sind von unten von einem Metallsieb überdeckt, das teilweise die obere Öffnung eines nach unten führenden Rohres abschließt. Die in die Trommel gefüllten Pflanzenteile werden durch die Mahlkörper 18 zerkleinert, so daß die Kautschukfasern freigelegt werden und sich miteinander vereinigen können, während die holzigen Bestandteile gemahlen werden. Letztere können entweder durch das Abengitter hindurchfallen, oder werden mittels einer Saugleitung 16 angeschlossenen Saugleitung abgesaugt. Gegebenenfalls kann der Saugen 16 noch mit einer Wasserleitung verbunden werden. Soll die Trommel eine vertikale Bewegung aufwärts und abwärts ausführen, dann wird sie an der Stange eines Kolbens aufgehängt, der sich in einem vertikalen Zylinder bewegt.

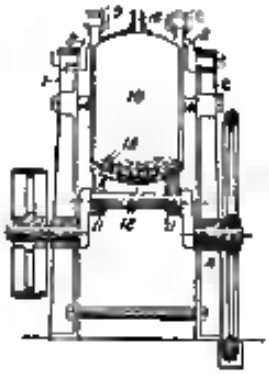


Fig. 16.

Referate.

VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie zu Washington. (Siehe September 1912 [Schluß.])

C. R. Boggs: Direkte Bestimmung des Kautschuks, die sich zur Spezifizierung vulkanisierter Kautschukwaren eignet. Bei der Spezifizierung von Kautschukwaren entweder sucht man jetzt nach chemischen Prüfungen heranzuziehen, die die Zusammensetzung der Kautschukverbindung andeuten können. Diese Untersuchungen ziehen nicht aus, um die Menge und Art des Kautschuks in den Kautschukwaren anzugeben. Eine Besserung wurde in letzter Zeit eingeführt durch Angaben von Kautschukfirmen, das chemische Verfahren bei den Prüfungen besser wäre es bei den Spezifizierungen genauer Kautschukbestimmungen an Stelle der indirekten Prüfungen anzugeben. Vortragender gibt nun eine Methode, welche er gestattet, direkt den Gehalt von reinem Gummikohlenstoff in einer vulkanisierten weichen Kautschukware anzugeben. Es handelt sich um eine Modifikation der Tetrabromidmethode für Rohkautschuk, welche zuerst von Gottlob angewandt wurde und dann von Frentzel und Knoch modifiziert wurde. Auslauf hat eine Modifikation dieses Verfahrens für heiß bearbeitete Waren angewandt und später hat Höhnel das Bromid in Wasser dargestellt und diese Methode für die Bestimmung des Kautschuks in heißbearbeiteten Waren und Hartgummi und für die Bestimmung des freien und gebundenen Schwefels angewandt. Der Vortragende bespricht nun einige dieser Vorschriften. Auch Methode beruht auf der Lösung des Kautschuks in Petroleum, Bromierung mit Brom-Essigsäure Mischung und Fällung des Bromids mit 95%igem Alkohol. Die Mineralsubstanzen und das Bromid werden abfiltriert, gewaschen und gewogen, das Bromid dann mehrmals und der Rückstand abermals gewogen. Die Gewichtsdifferenz wird als Tetrabromid des Kautschuks angesehen. Für den gebundenen Schwefel wird eine Korrektion genommen. Dieses Verfahren berücksichtigt die übrigen organischen Substanzen außer dem Brom nicht, welche in dem Lösungsmittel unlöslich sein können. Eine derartige organische Substanz würde daher als Bromid berechnet. Aber selbst bei Verbindungen, welche unter Kautschuk keine andere organische Substanz enthalten, bedingt das Verfahren einen Fehler durch Verlust an Mineralsubstanz beim Verbrennen des Bromids. Dieser Verlust rührt daher durch Verflüchtigung der Metallbromide, die sich beim Verbrennen bilden. Die Höhnelsche Methode gibt in der Regel zu hohe Werte. Ihre letzte Modifikation, nach der das Bromid mit 1 Teil Alkohol und 1 Teil Tetrachlorkohlenstoff gewaschen wurde, wurde nicht verwandt, da die untersuchten Kautschuke keine Substitute noch Teer enthielten. Die Bromide wurden gereinigt, indem man sie nach dem Trocknen bei 60° C über Nacht in 30 ccm Schwefelkohlenstoff quellen ließ und dann nach der Gottlobschen Vorschrift mit 60 ccm Petroleum der Fällung. Der Schwefelkohlenstoff löst nur teilweise das im Wasser nach Hoffmann gebildete Bromid der Rohkautschuke. Die Farbe dieses Bromids schwankt von licht bis dunkelgelb, während das nach Gottlob gebildete Bromid vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff ist und eine rein weiße Farbe zeigt. Es zeigt dies, daß nach Höhnel ein höheres Bromid gebildet wird. Gute Resultate erhält man nun durch folgende modifizierte Gottlobsche Methode: Die Probe wird zerkleinert, bis sie durch Zwanzigmaschensieb geht, dann mit Äther extrahiert und der Rückstand in einem reduzierenden Atmosphäre getrocknet. Man soll den Kautschuk nicht lange an der Luft stehen lassen, da der Kautschuk in fein verteiltem Zustand sich leicht oxydiert und man dann zu niedrige Resultate erhält. Die etwa 0,1 g Kautschuk entsprechende Menge der Rückstandes wird mit 20 ccm Toluol in ein 300 ccm Becherglas gebracht und einem Uhrglas bedeckt und sorgfältig eine Stunden lang gekocht. Die Hauptmenge des Toluols wird dann auf dem Wasserbade abgedampft, dann fügt man 50 ccm CCl_4 zu, kühlt ab und versetzt dann mit 60 ccm Bromessigsäure Mischung (10 g oder 4 ccm Br + 1 g J in 1000 ccm CCl_4). Man bedeckt das Becherglas und läßt dann unter öfterem Schütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann fügt man 50 ccm absoluten Alkohol hinzu, rührt gut um und läßt den Niederschlag über Nacht absitzen, dekantiert die Lösung dann durch ein chlorfreies quantitatives Filter und wäscht den Rückstand mehrmals mit einer Mischung von 6 Teilen Tetrachlorkohlenstoff und ein Teil absolutem Alkohol und sodann mit absolutem Alkohol allein, endlich mit kochendem Wasser bis der Rückstand vollkommen

frei von Bromid ist. Man dringt den Rückstand dann auf das Filter, wäscht mit wenig Alkohol und trocknet es dann. Dann nimmt man den Rückstand vom Filter, bringt ihn, bringt das Filter papier in einen Porzellantiegel mit etwas Natriumkarbonat und Kaliumnitrat und verbrennt bei niedriger Temperatur. Dann gibt man das gebildete Rückstand mit 4 g der Schmelzmischung hinzu, mischt gut durcheinander, bedeckt mit etwas Schmelzmischung und erwärmt langsam bis zum Schmelzen und dann 10 Minuten lang im geschlossenen Zustand. Nach dem Abkühlen löst man den Rückstand mit heißem Wasser auf, filtriert und wäscht mit heißem Wasser bis man etwa 100 ccm Lösung erhält, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und kocht einige Minuten zur Vertreibung der Kohlensäure. Nach dem Abkühlen gibt man 20 ccm n/5-$AgNO_3$-Lösung zu und titriert den Ueberschuß des Silbers mit n/5-KSCN zurück, wobei als Verwendung von 2 ccm Eisenalaun als Indikator. Die Menge Brom als Tetrabromid wird aus der verbrauchten $AgNO_3$-Menge berechnet und die Kautschukmenge aus dem Faktor C_5H_8 = 0,423. Für den Schwefel ist Bromid wird keine Korrektur gemacht.

Die Extraktion mit Aceton bei den Harze und vegetabilischen Oele welche unlösliche Bromide bilden können entfernen, in Aceton unlöslich die Substitutionsprodukte. Die Bestimmung ist nicht möglich, da sie nicht unlösliche Bromide bilden. Diese von ebenfalls gemachte Beobachtung dürfte Vorangender stets bestätigt haben. Man wird zum Teil durch den Tetrachlorkohlenstoff gelöst, so daß nur der unlösliche Teil der Bestimmung bestimmen könnte. Wie die Erfahrungen aber zeigen, bildet der in Aceton unlösliche Teil nicht entweder Brom. Man könnte noch mehr Teer durch Chloroform extrahieren, doch würde hierdurch in einem gut vulkanisierten Produkt noch etwas Kautschuk extrahiert werden. Die Behandlung mit Toluol bewirkt die Weichwerden des Kautschuks und folgende derartige Bromierung. Nur ein Teil des Kautschuks geht in Lösung, die Menge hängt vom Vulkanisationsgrad ab. Die Hauptmenge des Toluols wird abgedampft, um eine Bildung von zuviel Bromwasserstoff zu vermeiden. Ein höhersiedendes Lösungsmittel könnte wahrscheinlich mit Vorteil verwendet werden, aber wenn der Siedepunkt zu hoch ist, dann wird etwas Kautschuk dabei zerstört. Durch die Wäschen mit heißem Wasser soll das Bromid von anorganischen Bromiden befreit werden. Es kann hierdurch möglicherweise eine geringe Zersetzung des Kautschukbromids eintreten, doch ist der dadurch bedingte Fehler nur sehr klein. Die Verhältnisse sind nicht die gleichen wie bei der Hübnerschen Methode der Bromierung in heißem Wasser, da kein Bromüberschuß vorhanden ist und nicht mehr Brom absorbiert werden kann. Die Zersetzung der Bromide mit Salpetersäure wurde vermieden, weil man unbestimmte Verluste an Brom dieser bekommt. Die Resultate blieben zu niedrig aus. Es wurde dann die empfohlene Schmelzmischung versucht und die damit erzielten Resultate waren befriedigend. Spring und Gallery haben eine Brombestimmung in Bromid des Kautschuks angegeben, und kommen zu dem Schluß, daß mit Sorte einer Schmelzmischung von Na_2CO_3 und KNO_3 oder mit Natriumkarbonat allein geeignet genug Resultate für Bromidbestimmungen erhält. Will man den Schwefel in Bromid bestimmen, dann ist man durch die Lösung des schwefelhaltigen Bromids in einem ähnlichen Lösungsmittel gezwungen den Schwefel durch Diffusion zu bestimmen, was weniger genau noch immer einfach ist. Mit dem für eine Klasse von Kautschukwaren einen bestimmten Faktor ermittelt, dann ist dieselbe nicht für alle Arten verwendbar. Versuche den Schwefel im Bromid durch eine Korrektion zu bestimmen, waren bisher nicht von Erfolg begleitet. In einem reinen Kautschuk, der sich leicht bei niedriger Temperatur löst, kann der Schwefel im nämlichen Anteil bestimmt werden und aus den übrigen Schwefelbestimmungen dann der Schwefel im Kautschuk ermittelt berechnet werden. Wenn jedoch der Kautschuk zum Teil in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist, dann ist dies nicht möglich und die Bromide direktigen Kautschuke zeigen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie der Kautschuk selbst. Diese Unlöslichkeit ist ein Charakteristikum hochvulkanisierter Kautschuke.

Von einem vulkanisierten Para-Verbindungen wurden die Bromide hergestellt und mit kaltem Chloroform ein oder zwei Tage stehen gelassen, um Lösung herbeizuführen. Die Lösung wurde filtriert, mit etwas Chloroform gewaschen und nahezu zu einem Alkohol zugefügt, um das gelöste Bromid zu fällen. Das Filtrat wurde dann im Vakuum eingedampft, ohne zu erwärmen, um die geringe Bromidmenge die dort enthalten zu erhalten. In dem Rückstand wird der Schwefel durch Schmelzen mit NaO_2 und $KClO_3$ bestimmt und das Brom durch Schmelzen nach der oben angegebenen Methode. Schwefel und Brom im angelösten Bromid werden nach dem gleichen Verfahren bestimmt und aus dem aus dem angelösten Teil bestimmten Bromgehalt ein Verhältnis Schwefel zu Kautschuk berechnet. Die Summe von Schwefel und Brom in diesen beiden Teilen und der Gesamtsumme von Schwefel und Brom in dem mit Aceton extrahierten bromierten Kautschuk gleich sein, wenn dort Zersetzung stattgefunden hat. Die Lösung des Bromids in kaltem Chloroform wurde gewählt, weil Versuche die Extraktion mit heißem Chloroform oder heißem Schwefelkohlenstoff eine Zersetzung des Brom da zeigten. Dies sollte durch die niedrige Temperatur vermieden werden. Dennoch wurde in einigen Fällen etwas weniger Brom gefunden als im unbehandelten Bromid. In der Regel trat noch ein geringer Schwefelverlust auf, jedoch immer genug um wie Cunningham annimmt, auf den Brom zurückzuführen zu sein. Vielleicht muß unter den Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, das Brom als HBr oder Bromwasserstoff HBr in weggegangen sein. Der Vorgänger hat auf die Bestimmung des Schwefels in dem Bromid nochmals hingewiesen. In Tabellen gibt man den Vorgänger eine Analyse von dem Kautschuk und mit einer Analyse weder.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens: Untersuchung über die Natur und die Eigenschaften des Hevea Latex.

In welcher Form dieses von Latex [illegible] Konservierungsmittel [illegible] gemischt. A. Henry hat früher einige Untersuchungen über konservierten Latex mitgeteilt, aber die Konservierungsmittel oder nicht angegeben, es wurde nur angegeben, daß der Latex eine schwach alkalische Reaktion zeigt. Der Irrtum aus dem Latex flüssiges Latex zeigt nur gegen neutrales Lakmuspapier eine schwach alkalische Reaktion, aber diese Reaktion ist oft [illegible] verschwindet, er kann der Latex neutral und sogar schwach sauer reagieren. Als Indikator zur Bestimmung der Acidität des Latex bei der Titration mit n/100 Alkalilösung kann Phenolphthalein dienen werden. Zur Konservierung des Latex das für den Transport nach Europa bestimmt ist, wird [illegible] verwendet, die erforderliche Menge ist nicht unbedeutend, sie beträgt 1 bis 2—3% des Latexgewichtes. Die Konservierung eines derartigen Latex ist auch mehr eine scheinbare als wirkliche. Die eingehende Untersuchung des mit Formalin behandelten Latex zeigt, daß dieselbe eine Koagulation erleidet, die Hauptmenge des Latex aus Aggregaten, die zum Teil [illegible] und [illegible] zum Teil [illegible] gemischt sind, und die Menge des Latex in der [illegible] Bewegung ist bedeutend kleiner. Derartiger Latex ist [illegible] Stichen und nach der Verdünnung mit Wasser immer eine Bahn [illegible] welche aus größeren Aggregaten besteht, je größer diese Aggregate desto [illegible] der Latex. Enthält dem mit Formalin behandelte Latex nur wenig freie Teilchen, so kann der Kautschuk auch [illegible] durch ein gewöhnliches Filtrierpapier abgeschieden werden. Das Filtrat ist fast klar und auf der Oberfläche des Papiers bildet sich eine Schicht des Koagulums, welches rasch zu einem dehnbaren durchsichtigen Kuchen trocknet. Proteinbestimmung in diesem Koagulum ergab 3,01%, unglaublich die Menge die gewöhnlich in getrocknetem gewaschenen Kautschuk gefunden wird, der in abfallender Weise mit Säure dargestellt wurde. Dies ist wichtig und zeigt daß die Bildung dieser Aggregate sich von der gewöhnlichen Koagulation sicht unterscheidet, unser durch die geringere Geschwindigkeit der Koagulation. Zum Transport bestimmte Latex wird dieser konserviert durch Zusatz von Ammoniak und [illegible] genügen 2% von 0,88 Ammoniak, bis der Latex [illegible] und frisch in Flaschen gefüllt wird. Derartiger Latex bildet beim Stehen keine Aggregate, wie sie bei mit Formalin behandelter Latex eintreten. Beobachtungen zeigen, daß mit Ammoniak [illegible] Latex nur Teil die Neigung zeigt, einige [illegible] Teilchen zusammenzuballen, doch ist dies ganz unschädlich von der Bildung der Aggregate bei mit Formalin behandeltem Latex und [illegible] wahrscheinlich auf die Wirkung des Ammoniaks auf die Proteine zurückzuführen. Es mit Ammoniak behandelten Latex fließen die Körnchen schneller wie bei diesen Dehnungen, es kann daher eine Anzahl von größeren [illegible] auftreten, die in normalem Latex nicht vorhanden sind. Bei Harzlatex tritt dies sehr selten ein, aber das Insammenfließen von 2 oder mehr Körnchen tritt beim Latex von Ficus Elastica oder von Castilloa Elastica auf. Diese Latexarten sind nicht wie [illegible] Latex durch Säuren koagulierbar. Rambong Latex (Ficus Elastica) besteht aus einer kalkigen weißen Flüssigkeit und enthält 10% und mehr Kautschuk. Analyse des Latex und des Kautschuks zeigt einen ziemlich hohen Harzgehalt und niedrigen Proteingehalt. Der Latex dargestellt nicht mit Säuren und Alkalien oder Salzen aber leicht mit Alkohol, Aether und Aceton. Cast. Ist Latex, verhält sich [illegible] Latex. Ammoniak riecht wegen Nachteile nach sich, obwohl noch die Gegenwart von Ammoniak die normale Reaktionen des Latex beeinflußt. Es ist daher nötig, Ammoniak wenigstens zu entfernen und dies kann nicht bewirkt werden durch zwei oder dreitägiges Dialysieren unter häufigem Wechsel des Wassers. Frisch dialysierter Latex dann normal, er ist neutral oder schwach alkalisch gegen Lakmus. Diese scheint damit hinzudeuten, daß die in der Regel vorhandenen [illegible] eine Rolle bei der Koagulation des Latex spielen, da die Latex nach deren Entfernung durch Dialyse sich normal verhält. Der Latex hält sich [illegible] nicht, es beginnen sich Aggregate zu bilden und sich einigen Tagen das sich das Verhalten des Latex so verändert, daß er auf Zusatz von Säure nicht mehr dargehärtet, sondern vermehrt wird. Eine mikroskopische Prüfung zeigt die Anwesenheit mehrfach kleiner Aggregate die sich während des Stehens des Latex gebildet haben, während der frisch hergestellte Latex [illegible] gleichen Bedingungen wird die in tropischen Klima stehen gelassener Latex zum Teil koagulieren infolge der durch bakterielle und fermentative Änderungen gebildeten Acidität die von Sauerstoffaufnahme begleitet ist. Der Verfasser beschreibt dann die mikroskopischen Veränderungen die im Hevea-Latex auf Zusatz von Säure auftreten. Die Brownsche Bewegung hört sich durch Zusatz von etwas Säure oder Salz zum Stillstand bringen. Es werden von die Resultate einiger Versuche angegeben in einer Versuchsreihe zeigt sich, das Latex, das 18% feste Substanz enthält, auf Zusatz von 0,15% Essigsäure in 15 Minuten vollständig koaguliert, auf Zusatz von 0,3% Essigsäure bereits nach 4 Minuten, während 0,1% für ein Koagulieren nicht ausreicht. Die verwendete

Digitized by Google

Säure war 5%ig. Wird derselbe Latex vor dem Zusatz der Essigsäure mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so daß er also nur 7,5% fester Substanz enthält, dann ist die doppelte Menge Essigsäure notwendig, um Koagulation herbeizuführen. Diese Beobachtungen stimmen nicht überein mit den Angaben von Parkin und die zur Koagulation erforderliche Säuremenge unabhängig von der Verdünnung der Latex ist. Kindlis verwendete bei seinen Versuchen viel mehr Säure als für die Koagulation notwendig ist, daher dürfte in in dem Latex noch große Mengen Wasser enthalten, und doch ohne Steigerung der Säuremenge noch Koagulation erhalten. Ein Teil des Latex mit 15% fester Substanz wurde drei Minuten lang gekocht und dann abgekühlt. Eine sichtbare Aenderung in dem Aussehen trat etwa zu Beginn, nach Zusatz von 0,15% der 5%igen Essigsäurelösung ungefähr nach halbstündigem Stehen dann Wirkung bei gekochten Latex. Erwärmt man in Gegenwart der Säure nochmals, dann tritt noch Koagulation auf. Die geringste Menge der zur Koagulation nötigen Säuremenge scheint etwas, selbst wenn der Gehalt an fester Substanz im Latex gleichbleibt. Die Resultate werden beeinflußt von der Frische des Latex und von der Stärke der Säurelösung, als von der Menge der Säure. Erwärmt man den Latex nach Zusatz der Säure, so wird die Koagulation beschleunigt. Erwärmen auf 100° C führt zu vollständigen Koagulation mit weniger als der Hälfte der in der Kälte erforderlichen Säuremenge. Führt man die Versuche statt mit Ammoniak konservierten Latex mit Latex aus, der mit Formalin behandelt war oder zirretrel dyalisiert wurde, dann tritt erst nach langem Stehen eine Wirkung ein. Der Kautschuk scheidet sich als in einem dünnen Serum schwimmende Masse ab, beim Schütteln verteilt sich diese Masse in der Flüssigkeit und zieht beim Stehenlassen an die Oberfläche. Die geringste Säuremenge zur Erzeugung einer klaren Flüssigkeit und zur leichtigen Abscheidung der Kautschukschicht beträgt 0,05 - 0,1% für Latex, der 5% feste Substanz enthält. Weitere Versuche zeigen, daß wenn der Latex verdünnt wird, mit steigender Verdünnung die Wirkung der Säure geringer wird. Die zur Koagulation benötigte Säuremenge ist geringer bei Mineralsäure als bei Essigsäure. Die maximale Säuremenge die Koagulation bewirkt, ist bei Essigsäure größer als bei Salzsäure und noch größer als bei Schwefelsäure. Die Vortragende bespricht nun die chemische Untersuchung von Hevea Latex. Latex von verschiedenen Quellen wurde zur Untersuchung herangezogen und zwar wurde durch Dialyse eine teilweise Trennung der Bestandteile herbeigeführt. Das Dialysat enthält als Kristalloide, nämlich Salze, Zucker und andere Kohlehydrate, organische Säuren und Stickstoffverbindungen von relativ niedriger Molekulargewicht, während die Kolloide mit den komplexen Eiweißverbindungen, die Harze und der Kautschuk selbst hinter dem Dyalisiergefäß bleiben. Das Dialysat ist bei dem konservierten Latex schwach gelb, während es bei frischem Latex farblos ist. Über die Zusammensetzung des Latex geben folgende Analysen Aufschluß:

	A.	B.	C.
Gesamte feste Stoffe im ursprünglichen Latex	23,0	22,2	25,8
" " " Dialysat	2,01	1,55	1,52
Zucker nach der Inversion	0,21	0,19	0,15
Stickstoff (diffus bei)	0,034	0,034	0,043
" als Protein berechnet	0,30	0,34	0,27
Schwefelsäure (SO_3)	0,01	0,009	0,008
Phosphorsäure als P_2O_5	0,15	0,09	0,06
Kali	0,01	0,01	0,008
Magnesia	0,02	0,01	0,008
Kali	0,14	0,17	0,14
Asche der gesamten festen Stoffe	0,41	0,29	0,24

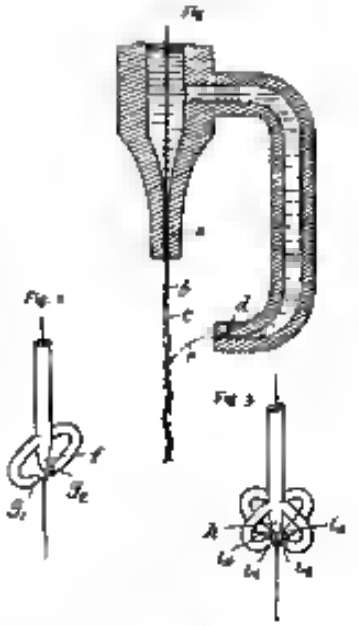
Der durch Verdampfung des Dialysats erhaltene Rückstand ist mild. Der dialysierte Latex nimmt an Volumen zu und hat dann mit Formalin konservierten Latex war bei dem 2- oder 3-stündigen Prozeß ein Teil ausgeschieden und zum Teil an der Oberfläche gerinnt. Der ausgeschiedene Teil dissoziiert aus einzelnen aggregierten

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent 352014 vom 28. IV. 1921. Zusatz zu D. R.-P. 334917 vom 14. X. 1920. Deutsche Latmo in Berlin. Verfahren und Spinndüse zum Spinnen von künstlichen Seiden und zum Umspinnen von natürlichen Seiden und Textilfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fäden in Öl leitet.

Der natürliche Seidenfaden oder auch jeder andere Textilfaden, dessen Ueberzug nach dem in dem Hauptpatent und den Zusatzpatenten 245402 und 338168 (vergl. Kunststoffe, 1. Jahrgang, S. 27 u. 397) beschriebenen Verfahren hergestellt wird, imprägniert sich mit der Zellulose- oder sonstigen zum Ueberziehen verwendeten Lösung und nimmt außerdem beim Austritt aus dem Spinnröhrchen eine gewisse Menge Lösung in Form eines Fadens mit sich, welcher nun dem Faden aus Naturseide durch geeignete Bäder getrennt werden kann. Man erhält es durch die Drehbewegung der der Faden bei seinem Austritt an der Spinnröhrchen



erzeugten wird einen künstlichen Grège-Faden, aus zwei oder mehr zusammengedrehten Fäden einer besteht aus dem natürlichen Seiden-Grège-Faden mit den übergezogenen Kokonfäden und den oder die anderen Fäden aus dem künstlichen Seidenfaden, welche diesen Faden mit Öl gerissen hat. Verwendet man auch die vorliegende Erfindung Spinnröhrchen mit mehreren Löchern, von denen das eine und zwei die in der Mitte befindlichen bei den Austritt der übergezogenen Fadens und den mit diesem dadurchgehenden aus Kunstseidelösung dient und lässt die anderen in Ableitungen eingeordneten Löcher zum Austritt der Kunstseidefäden dienen, so erhält man einen künstlichen Grège-Faden mit mehreren Fäden, in dem die aus dem Spinnröhrchen herauskommenden Fäden aus künstlicher Seide durch Ankleben oder durch Vereinigung bei ihrem Austritt aus der Düse auf dem übergezogenen Faden zusammenkleben und welchen sie sich aufrollen. Sie können dann von ihm mit Hilfe geeigneter Bäder getrennt werden, indem sie von ihm gezogen werden. Die in dieser Weise erhaltenen künstlichen Fäden sind von großer Regelmäßigkeit und großer Zähigkeit, wobei sie den der Naturseide eigenen schwachen Durchmesser besitzen. Ihre Güte und ihr Aussehen entspricht den schönsten Naturseiden. Man erhält also einen Grège-Faden der alle Eigenschaften der Naturseide aufweist. — Die Zeichnung stellt in Ausführungsbeispielen verschiedene Ausführungsformen von Spinnröhrchen dar, die zur Ausführung des Verfahrens nach der Erfindung dienen. Fig. 1 ist eine vergrößerte und teilweise geschnittene Ansicht einer Spinnröhrchens zum Überziehen (Brillantieren) und Spinnen, das mit einer einzigen Ableitung versehen ist. Die Figuren 2 und 3 sind schaubildliche Ansichten von Spinnröhrchen zur natürlichen Größe, welche zwei oder vier Ableitungen zur Bildung der Fäden von Kunstseide besitzen. Wie die Fig. 1 schematisch zeigt, tritt aus der Oeffnung des Hauptröhrchens a einerseits der natürliche Seidenfaden aus (gut eingezogen gezeichnet), der bei seinem Durchgang in dem Spinnröhrchen überzogen (brillantiert) ist und andererseits der Kunstseidefaden f (strichpunktiert dargestellt), der aus diesem Faden aufgenommen wird und sich um ihn herumrollt. Aus dem zweiten Hebenröhrchen d tritt der Kunstseidefaden e (punktiert dargestellt) aus, der sich auf den Fäden a und b anlegt, auf welchem er festklebt, derart, daß ein künstlicher Grège-Faden mit drei Fäden gebildet wird, welche nachher mittels geeigneter Bäder wie oben beschrieben, getrennt werden können. Das in Fig. 2 schaubildlich gezeichnete Spinnröhrchen ist mit einem Hauptauslaß l und zwei Nebenauslässen g^1 und g^2 versehen. Es gestattet einen aus vier Fäden bestehenden Faden zu erhalten und zwar einen Faden von brillantierter Naturseide und drei Kunstseidefäden. Bei der in Fig. 3 dargestellten Vorrichtung besitzt der Spinnröhrchen eine Hauptöffnung h und vier Ableitungen l_1 bis l_4, so erhält man also einen Faden aus überzogener (brillantierter) Naturseide und fünf künstlichen Seidenfäden. Mit den verschiedenen Vorrichtungen gestattet das Zug, welcher auf den Naturseidefaden ausgeübt werden kann, in Verbindung mit dem auf die plastische Lösung der Kunstseide aus dem Spinnröhrchen ausgeübten Druck mit einer verhältnismäßig großen Geschwindigkeit zu spinnen. d.

D. R.-Patent 362,561 vom 6. VIII. 1921, Zusatz zu D. R.-Patent 344575 vom 14. I. 1921. Dr. Wilhelm Traube in Berlin-Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen. Man kann Zelluloselösungen darstellen, indem man Zellulose mit mäßigen Auflösungen der Alkylendiamine z. B. Äthylendiamin, zusammenbringt, die ihrerseits mit Kupferhydroxyd gesättigt sind. Die Zellulose löst sich in solchen Lösungen ähnlich wie in Schweizerscher Flüssigkeit. Es wurde nun gefunden, daß die Auflösung der Zellulose in der Alkylendiaminlösung besser erfolgt, wenn der letzteren noch einige Prozent Ammoniak zugesetzt werden, die als solche 1a und 1d sind noch nicht imstande sind, bei Gegenwart von Kupferhydroxyd Zellulose in erwähnenswertem Betrag aufzulösen. Das Ammoniak kann gegebenenfalls durch Erwärmen der Flüssigkeit, im Vakuum oder bei gewöhnlichem Luftdruck, oder durch Durchblasen von Luft wieder entfernt werden. — Beispiel. Zu einer Lösung die 4 bis 5 Prozent Äthylendiamin und etwa 3 Prozent Ammoniak enthält, wird Kupferhydroxyd bis zur Sättigung gefügt und in die Lösung 5 Teile Zellulose eingetragen. Letztere löst sich bei gewö-

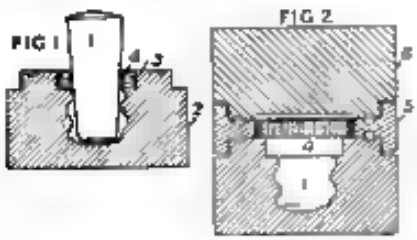
gesamten Durchtränkung der Mischung klar auf. Statt des Kupferhydroxyd vor der Zellulose in die Lösung einzutragen, kann man auch so verfahren, daß man zuerst die Zellulose und dann das Kupferoxyd hinzusetzt. S.

Pneumatische Maschine (Zellulosid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und d).

D. R. Patent Nr. 253854 vom 13. XI. 1910. The Crude Rubber Washing Co. Ltd. and Marland Mitchell Dawson in London. Maschine zum Waschen von Kautschuk, Guttapercha, Balata und ähnlichen Stoffen. Die Waschpumpe a ist in bekannter Weise zwischen Siebwänden b in einem mit einer Ueberlaufkammer d an jeder Seite versehenen Trog e untergebracht. In den Trog mündet die Waschwasserleitung f, die aber im einen Intervall verstellbaren Schraube g aufgehängten Druckstück h hinein und gelangt durch die Siebe b in die Kammern c. In jeder der Ueberlaufkammern d ist parallel zu den Walzenachsen nahe dem Boden des Trogs zwischen den Siebwänden b und den Außenwänden des Trogs e ein Spindel d angebracht. Jede der Spindeln trägt eine Anzahl radial oder geneigt angeordneter Schaufeln i, die dicht i angordnet oder tangential sind, daß die Waschflüssigkeit den in ihr enthaltenen Stoffen in anderer Richtung dem Wandbottich entzogen und über einen im oberen Teil der Kammern d vorgesehenen Ueberfall abgeführt wird. Die Spindeln können in beliebiger Weise, z. B. durch Kettenübertragung k angetrieben werden. H.

Schweizerische Patent Nr. 53616. Hans Gräbner in Augsburg. Verfahren zum Umhüllen von Metallstäben mit Zelluloid. Die zu umhüllenden Stäbe werden in passenden Abständen zwischen zwei Zelluloidplatten angeordnet und die Zwischenräume zwischen den Stäben mit Zelluloid ausgefüllt, worauf das Ganze gepreßt und zwischen den Stäben zerschnitten wird. H.

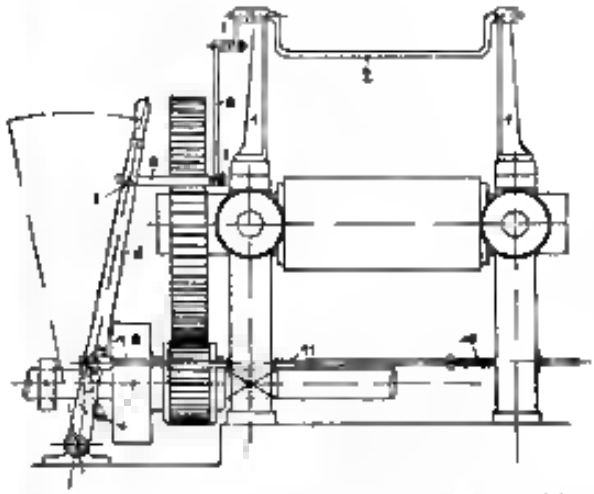
Holländisches Patent Nr. 7985 a. J. 1911. Jacob Nigdilegale in Cilitlan (Java). Verfahren zur Herstellung von Flaschenstopfen aus Kautschuk. Der Stopfen wird aus einem dreieckigen Stück Kautschukmasse 1 und einem Ring 2 aus Masse unter Zusammenpressung gebildet. Dieser Ring wird in eine Aus-



sparung 3 der Form 2 eingelegt, hierauf das Stück 1 eingeführt, ein Mittelring 4 für den Kopfrand des Stopfens und ein obere Formteil 5 aufgesetzt, es auf die ganze Form gepreßt und geheizt wird. Nach der Vulkanisation öffnet man die Form und schraubt den Stopfen heraus. Die Teile 1 und 2 sind dann fest miteinander verbunden und besitzt der Stopfen unten der Kopfplatte einen gut abdichtenden Ring. H.

Holländisches Patent Nr. 14929 a. J. 1911. Marc William Flint in Middle Brighton (Australien) und Adolf Kohlicke in Bannah (Australien). Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Kautschuk. Leder, Kaseine oder ein anderes Gewebe werden in einer Vakuumkammer von Luft befreit. Hierauf wird Kautschuklösung in dieser Kammer eingelassen und unter Druck gesetzt, so daß die Hohlräume in den Stoffen mit Kautschuk angefüllt werden. Das so behandelte Material wird nun mehr gelüftet, eventuell in einer Form nochmals evakuiert und im Vakuum bei einer Temperatur von 120–150° C. vulkanisiert. Das Leder wird zweckmäßig vor der Behandlung aufgeraht. Es kann auch ebenso wie die anderen Stoffe vulkanisiert und mit einem Teil Kautschuklösung auf einen Teile Leder im Vakuum gemischt getränkt und vulkanisiert werden. H.

Holländisches Patent Nr. 19411 a. J. 1911. William Murphy in Manchester. Ausführungsform für Kautschuk-

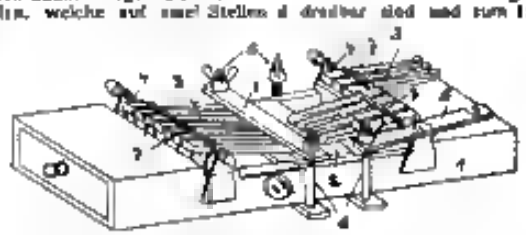


mischwalzen oder ähnliche Walzenmaschinen. Auf dem Walzengestell sind oberhalb der Walzen Böcke 1 angeordnet, in denen ein Bügel 2 gelagert ist. An diesem ist eine Kurbel 3 befestigt, welche durch Stange 4 mit einem Hebel 5 verbunden ist, dessen Arm 6 eine Aussparung besitzt zur Aufnahme eines Stiftes 7 am Hebel 8 der Antriebskupplung 9. Rückt man die Kupplung durch den Hebel 8 in die dargestellte Lage ein, dann wird der Hebel durch den Arm 6 in dieser Stellung gehalten. Drückt der Arbeiter indessen an dem Bügel 2, was im Notfalle mit dem Kopf ausgeführt werden kann, dann drücken Arm 6 und Hebel 8 außer Eingriff und der Hebel wird durch Feder 10 auf einer mit dem anderen Stange 11 nach dort in die strichpunktiert angedeutete Stellung gebracht und damit die Kupplung 9 ausgerückt. H.

Holländisches Patent Nr. 20119 a. J. 1911. Jacques Edwin Bouchardonnais in Thaon les Vosges. Verfahren zur Herstellung von Zellulosefäden. Wässerige Zelluloselösung (Viskose) wird in einen Gießtrichter gefüllt, aus dessen Schlitzöffnung die Zellulose in Gestalt einer dünnen Bande austritt. Diese wird durch Härte-, Kaugular- und Waschbäder geführt und unmittelbar hinter dem letzteren Wasser, gegen welches es durch lose aufliegende Walzen, die ein Gewicht wirkende Druckmassen gepreßt wird. Nach Passieren dieser Walzen ist der Film völlig trocken und wird auf Rollen aufgewickelt. H.

Holländisches Patent Nr. 20932 a. J. 1911. Herman Wallace Davenport in Northampton. Verfahren zur Herstellung von Zelluloidhüllen und ähnlichen Gegenständen. Um ein auf einen Dorn aufgezogenes Zelluloidrohr wird ein Blatt aus Papier oder Textilstoff in mehrfachen Windungen gewickelt unter Verwendung von Zelluloidlösung als Bindemittel zur Vereinigung der einzelnen Lagen miteinander. Hierauf wird ein anderes Zelluloidrohr auf die Lagen aufgeschrumpft. Die Stoffwickelung kann in verschiedener Weise angeordnet werden, je nach der Art der zu erzielenden Verstärkung. Zuletzt wird ihr durch Abschleifen oder dergleichen vor dem Aufbringen der Deckschicht eine besondere Gestalt gegeben. H.

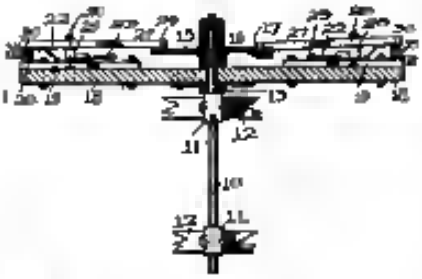
Holländisches Patent Nr. 20983 a. J. 1911. Neville Isaac Spalding in Leicester. Vorrichtung zum Anbrennen von Kautschukmassen. Auf einer höheren Platte 1 ist eine Heizplatte 2 angeordnet, welche mittels elektrischen Stromes geheizt werden kann. Gegen diese Platte können mehrere Arme 3 gepreßt werden, welche auf einer Stellen 4 drehbar sind und zum Halten



der anzubrennenden Gegenstände (es handelt sich um allem um Gummihandschuhe) dienen. Zum Anbrennen der die Finger der Handschuhe tragenden Arme 3 gegen die Heizplatte 2 sind Klemmplatten 5 mit Schrauben 6 vorgesehen. Statt dessen kann für jeden Arm eine besondere Preßschraube angebracht werden. Die Arme 3 sind unter drehbar nebeneinander durch elastische Bänder 7 an Gruppen vereinigt werden. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1002819. William J. Hinar in Lynchburg (Virginia). Vorrichtung zum Herstellen von Kämmen und ähnlichen Gegenständen. Bei der Herstellung von Kämmen und ähnlichen Gegenständen zum Haarschmuck aus Zelluloid, Horn, Schildpatt und anderen Stoffen ist es

Digitized by Google



häufig nötig, die Werkstücke in Klemmen einzuspannen und sie eine Zeit lang zu pressen. Dies ist beispielsweise beim Biegen, Zusammenleimen und Aufbringen von Verzierungen der Fall. Um diese Arbeit zu erleichtern, ist auf einer Drehscheibe 18 eine Anzahl von Klemmen 9 drehbar angeordnet, welche von festen Platten 19 und beweglichen Hebeln 27 bestehen, die durch Federn 23 angehoben werden. Das Werkstück wird zwischen den Backen 20 und 33 gehalten, die an einem Ende der Platten 19 und Hebel 27 befestigt sind. Am entgegengesetzten Ende tragen die Hebel 27 Rollen 29, welche beim Drehen der Scheibe 18 auf einer feststehenden Platte 11 laufen. Diese Platte besitzt eine Vertiefung 1'', in welche die Rolle 29 einer Hebelarm 27 hineinlaufen kann, wobei die Feder 23 die betreffende Klemme öffnet. Nachdem nunmehr ein Werkstück zwischen die Backen 20 und 33 gebracht ist, wird die Klemme geschlossen und die Schraube 18 um den Abstand zweier aufeinanderfolgender Klemmen gedreht. Die erste Klemme wird demgemäß geschlossen gehalten, während eine weitere Klemme geöffnet und beschickt wird. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis sämtliche Klemmen mit Werkstücken versehen sind und die erste Klemme nach Vollendung einer ganzen Drehung der Schraube 19 wieder zur Vertiefung 1'' gelangt.

H.

Unglücksfälle

Gesundheitsschädigungen durch Amylacetat. (Von Dr. Franz Kurland, K. Landesgewerbearzt in München.) Gesundheitliche Beeinträchtigungen durch die berufliche Beschäftigung mit Amylacetat ($C_5H_{11}CH_3CO_2$) finden sich in der gewerbehygienischen Literatur mehrfach angegeben. So bemerkt Kniel[1]), daß die Dämpfe des Amylalkohols als gesundheitsschädlich erachtet werden müssen; die Erscheinungen dieses sogenannten Amylismus können sich in nervösen Störungen, Kopfschmerz, Zittern u. a. äußern, dem Brennen in den Augen, in der Magengegend und Störungen der Verdauung, gelbender Hautfarbe u. a. Der K. Gewerbearzt von Mittelfranken berichtet[2]), daß die beim Zaponieren entstehenden Dämpfe zwar einen angenehmen Geruch besitzen, bei längeren Einatmen jedoch gesundheitsschädlich wirken; es wurde daher Umlassung der Gefäße und mechanische Absaugung der Dämpfe beantragt. In ganz identischer Weise spricht sich [illegible] auch der Vorstand der städtischen Untersuchungsanstalt Nürnberg [illegible] aber [illegible] weitere Belege über einzelnfällige konkrete Beobachtungen beizubringen. — Auch die „offizielle Giftliste"[3]) führt den Körper auf und erwähnt als Vergiftungserscheinungen: Nervöse Erscheinungen, Kopfschmerz, Kopfdruck, Schwindelanfälle, Übelkeit, Benommenheit, Magenstörungen, Herzklopfen. Andererseits ist dies auch in einigen toxikologischen Handbüchern, so z. B. bei Kobert, der Körper überhaupt nicht verzeichnet. Auch eingehendere experimentelle Untersuchungen dagegen unseres Wissens bisher nicht vorliegen; immerhin ist über die Folgen einer fortgesetzten Arbeit mit Amylacetat, also über eine eventuelle chronische Vergiftung, in der zugänglichen Literatur irgends eine Angabe zu finden. Es erscheint daher zweckmäßig, auch in dieser Richtung genauere Untersuchungen selbst vorzunehmen, um so mehr, als Verfasser gelegentlich seiner dienstlichen Revisionen [illegible] die (allerdings nur die übrige) Amylacetatverwendung nicht als unangenehm empfand, andererseits auf Befragen einige Klagen seitens der Beschäftigten mitgeteilt erhielt.

Die nachstehenden Ergebnisse stützen sich einerseits auf eine Sammelforschung, die im Laufe des Jahres 1910 auf Veranlassung des Verfassers seitens der K. Gewerbeärzte in Bayern eingenommen, ferner auf eigene ärztliche und experimentelle Untersuchungen.

Das Amylacetat hat in gewissen Industriezweigen neuerdings eine ziemlich ergiebige Verwendung erfahren, die sich bei einer nicht mehr [illegible] Produktion dieses Körpers zur Folge hatte. Die technische Verwendung erfolgt zwar weniger in natura, vielmehr der Hauptsache nach in Gestalt der Zelluloidlösung. Wir haben darunter eine Lösung von gedämpftem Pyroxylin oder von Zelluloid in verschiedenen Mischungsverhältnissen von Aceton, Amylacetat, Äther, Alkohol u. a. zu verstehen, wie sie unter den Fabrikbezeichnungen „Kristalline, Zaponlack, Viscoriblack, Galvanolack (letzterer mit Metallpulver gemischt) in den Handel kommen. Diese Lacke bilden nach Verdunsten der Lösungsmittels ein hartes, jedoch feines und durchsichtiges Zelluloidhäutchen, das besonders die damit überzogenen Metalle vor der Oxydation (Anlaufen) schützt, dabei den polierten Metallen Hochglanz verleiht. Wir finden sie daher verwendet in Metallwarenfabriken, Acht- und Vernickelungsanstalten, bei der Herstellung von Uhren, optisch-feinmechanischen, photographischen Apparaten, demgemäß ähnlichen Gegenständen, bei Gärtnern und Zinngießern und dgl., in der Metallpapierindustrie; ähnliche Lacke (Lösung von Zellodiumwolle oder Zelluloid in Amylacetat) werden verwendet in Buchbinderei und Pappwarenfabriken zum Überziehen von Leder, Kalika, Pappwaren u. dgl., von Modistinnen und Federhaltern, Holzrahmen und Mjouteriewaren usw., in den entsprechenden Fabriken. Eine weitere Verwendungsart finden die Lösungen von Zelluloid oder Zelluloide in Amylacetat oder Aceton als Bindemittel, so bei der Herstellung von Metallfadenlampen (zum Binden der Metallpulver), in Zelluloidwarenfabriken, Glühzeugfabriken, Akkumulatorenfabriken usw. als Klebemittel für die Zelluloidgegenstände, wie Kämme, Bürsten, Akkumulatorenkästen u. dgl. Einer anderen, eigenartigen Verwendungsweise begegnen wir in der Schuhindustrie, wo die Zelluloidlösung als „Kappenstreife" (Celluloid, Keton u. a.) zum Härten der Stoßkappen in den Schuhen benutzt wird. Ebenso verschieden wie die Verwendungsmöglichkeiten sind natürlich auch die Arten der Benutzung und die verbrauchten Mengen. Als Anwendungsarten finden wir das Betupfen und Bürsten, die pneumatische Zerstäubung und das Tauchen, selbstverständlich außer bei der beiden letztgenannten Verfahren eine reichlichere Verdunstung der Lösungsmittel statt. Die in den einzelnen Betrieben verbrauchten Mengen schwanken innerhalb weiter Grenzen von einigen Kilo im Jahre bis zu (nach Angaben der betreffenden Betriebe) 500—1000 kg, 2000—3000 l im Jahre. Dementsprechend sind auch die bei der Amylacetatarbeit verbrauchten Arbeitsmethoden sehr verschieden, je nach Betriebsart und -Größe. Nach Mitteilungen des K. Gewerbearztes [illegible] regelmäßig beim [illegible] und 150 Personen, darunter etwa 50 männliche und 100 weibliche. Sonstige Arbeiter werden nur vorübergehend tätig, einigemale täglich oder wöchentlich für 1 bis 4 Stunden in der Woche usw.

Ueber Gesundheitsstörungen berichten die K. Gewerbeärzte nachstehende Erhebungen: In zwei privaten Kunstanstalten und in einer Kunstschlosserei klagten in zwei Fällen Arbeiter über Benommenheit im Kopfe, in einem Falle eine Arbeiterin über Schwindelgefühl. Im übrigen scheint der Stoff relativ harmlos zu sein; natürlich ist hierfür besonders die individuelle Widerstandsfähigkeit der Arbeiter von Einfluß. Aufsichtsbeamter München: Beim Auftragen kommen vielfach Kopfschmerzen, Benommenheit, Hustenreiz und Brustbeklemmung, auch Uebelkeit vor; ernstliche Erkrankungen oder Dauerschädigungen werden sonst nicht beobachtet. Die Erscheinungen sind z. T. zur vorübergehend (Oberbayern-Land, Pfalz-Süd, Pfalz-Nord, zwei Fälle). Oberpfalz, Nürnberg: In mehreren Fällen veranlaßten die genannten Beschwerden zum Einstellen der Amylacetatverwendung. Der Zaponlack wurde in einer Federhalterfabrik wegen Belästigung der Arbeiter abgeschafft (Niederbayern) — machte stark Kopfschmerzen und wurde bei Metallwarenfabriken infolgedessen mindestens abgeschafft (Unterfranken) — aus gesundheitlichen und technischen Gründen Verwendung eingestellt (Pfalz-Nord). Eine Arbeiterin bekam heftige Kopfschmerzen und schied freiwillig aus der Arbeit aus (Schwaben). Der günstige Einfluß gut ventilierter Arbeitsräume geht aus den [illegible] Angaben deutlich hervor: „Eine in einem kleinen Raume beschäftigte Arbeiterin hatte immer über Kopfschmerzen zu klagen, die nach Uebersiedlung in einen größeren Raum aufhörten. In großen, gut ventilierten Arbeitsräumen wurden Belästigungen nicht bemerkt" (Mittelfranken-Land). „In sieben Bodenräumen Betrieben mit einwandfreien Arbeitsräumen und besonders günstigen Entlüftung waren keinerlei Schädigungen festzustellen, auch nicht bei einer Arbeiterin, die seit zwei Jahren täglich regelmäßig pneumatisch (unter starker Gesichtsbeschädigung) Zaponverstäuber" (München, ähnlich Pfalz-Süd). Aehnliche Verhältnisse scheinen [illegible] und im Aufsichtsbezirk Nürnberg zu bestehen, aus dem die nachstehenden Aeußerungen vorliegen: „Gesundheitsschädigungen werden von den Arbeitern selbst nach jahrelanger Arbeit geleugnet. In einer Metallwarenfabrik, in der jährlich etwa 5000 l Zaponlack verarbeitet und dabei zehn Arbeiterinnen in zwei besonderen Arbeitsräumen beschäftigt werden, hatte noch nie eine Arbeiterin geklagt oder um andere Arbeit gebeten (letzteres kommt z. B. beim Lackieren öfters vor). In einem anderen Betriebe mit etwa 2000 l Zaponlack Jahresverbrauch sind seit einigen Jahren zwei Arbeiter von zwei Gefäßen mit je 10—20 l Inhalt mit Tauchen beschäftigt. Einer derselben will dadurch von Lungenleiden geheilt worden sein! Allerdings bestehe kräftige Absaugung, aber selbst bei einer zu Versuchszwecken gemachten erheblichen Gasansammlung arbeiteten diese Arbeiter ohne Beschwerden fort. Daher dürften die Dämpfe wohl nicht als gesundheitsschädigend anzusprechen sein." Merkwürdig und nicht recht erklärlich erscheint die Angabe aus Oberpfalz, wonach bei einer Firma für Metallverarbeitung (mit reichlicher Zaponverwendung) allerdings häufig Kopf- und Hirnschmerzen, Magenstörungen, Schwindelanfälle usw. auf den Krankenschein wiederkehren. Ein Zusammenhang mit dem Zaponieren ist jedoch weder durch die ärztliche Diagnose noch durch die Beobachtung der Untersuchenden erwiesen. Serial aus der Sondererhebungen des K. Ge-

[1]) Kompendium d. Gewerbehygiene. 2. Aufl. S. 55.

[2]) Jahresberichte des K. Gewerbeaufsichtsbeamten 1907 S. 179.

[3]) Liste der gewerbl. Gifte usw. von Sommerfeld und Fischer, herausgegeben v. Internat. Arbeitsamt 1912 (S. 4)

vorbereitet. Die Ergebnisse stimmen mit denen der Berichterstatter überein: der (Jahresbericht 1909) fesstellt, daß die beschriebenen Symptome entfallen, wenn bei jedem Arbeiter mehr oder minder auftreten, daß jedoch dann nach einer Gewöhnung erfolgt, so daß [illegible] die Arbeitsfähigkeit (häufiger Arbeitswechsel) dann [illegible] gegeben. Die Belästigung tritt sich bei [illegible] der Verwendung des Amylacetats in hochtemperierten Räumen. Ferner [illegible] der Berichterstatter anläßlich der Sonderuntersuchung [illegible] Milchgewerbe mehrfach beklagen über Schwindel, Taumeln und Kopfschmerzen bei Arbeiten mit Zapontack, aber auch sich besonders unangenehm in kleinen Werkstätten geltend. Anscheinend tritt eine Gewöhnung ein, wenn jedoch die Arbeit nach mehrtägiger Unterbrechung wieder begonnen wird, wurden die Erscheinungen besonders häufig [illegible]. In Stuttgart [illegible] die Berichterstatter reichlich Amylacetatdämpfen unternahm [illegible] Verdampfen von etwa 40 g A. [illegible] Erwärmung. Langsames Verdunsten durch Benetzen der Laboratoriumstücke, beim [illegible] wurde festgestellt, [illegible] nur [illegible] einsetzender Hustenreiz [illegible] wechselt die Intensität je nach Menge und persönlicher Disposition. Hitzegefühl im Kopf und geringe Pulsbeschleunigung [illegible] die Sinnesorgane [illegible] bei längerer Einatmung so in [illegible] Schwindelgefühl, [illegible] Benommenheit [illegible] menschähnliche Zustand mit einer gewissen Müdigkeit aufgehoben, vermehrten Atembedürfnis (Beschleunigung und Vertiefung) und Pulsanstieg. Die letzteren Symptome machten sich besonders bei körperlicher Arbeit (Tuppenziehen) geltend, so daß der zwei Versuchen der Heimarbeit [illegible] Hemmungen sich geltend. Appetit, Verdauungsfähigkeit [illegible] die [illegible] dieser Störung die [illegible] Symptome bildeten sich nach etwa 2—4 Stunden wieder [illegible] zurück. Eine Gewöhnung konnte nicht festgestellt werden, die Erscheinungen der Reizung traten [illegible] nach monatlang fortgesetzten [illegible] Inhalationen regelmäßig auf. Nach diesen allerdings nur einen Selbstversuchen beabsichtigte Verfasser [illegible] zu untersuchen, welche Mengen [illegible] Amylacetatdämpfen in der Atmungsluft zur Erzeugung akuter Vergiftungserscheinungen nötig seien, welchen pathologischen Erscheinungen der Tierkörper bei akuten und besonders chronischen Vergiftungen darbiete und ähnliches mehr. Er mußte vorweggenommen, daß die Versuche sich leider nicht vollkommen rechtfertigen ließen, zum Teil wegen recht mangelhafter Dienstgehilfen, hauptsächlich über [illegible] technischer Schwierigkeiten, bedingt durch die hohe Verdampfungsgeschwindigkeit des Amylacetats [illegible] C und seine sehr merkwürdige Reaktionsfähigkeit, die den quantitativen Nachweis [illegible] unmöglich machten. Zuerst wurde versucht, mittels verschiedener Apparaturen eine bestimmte Menge Luft gemischt in den mit Kaninchen und Meerschweinchen besetzten Respirationsapparat einzuführen. Leider versagten die Versuche fast völlig, weil bei Zimmertemperatur die Verdunstung des Amylacetats zu gering war, die durch Erwärmen des Stoffes gewonnenen Dämpfe sich jedoch bei der unvermeidlichen Abkühlung sofort wieder niederschlugen. Infolge Versagens der exakten Versuchsmethoden wurden sodann die rohen Methoden der natürlichen Sättigung der Atmungsluft mit Amylacetat versucht, indem der Luftstrom vor Eintritt in den Respirationsapparat ein in Gleichhöhe passierten, mit Amylacetat durchtränkten Filterpapierstreifen durchströmen mußte. Die Lufttemperatur wurde, um eine Verdunstung zu erhalten, künstlich auf etwa 25—28° C gehalten. Die durchgesaugten Luftmengen betrugen zwischen 400 und 2600 l; die in den Atmungsgasten eingeführten Gasmengen waren — dem Geruche nach zu urteilen — minimal, ebenso war eine Gewichtszunahme des Schout nicht festzustellen. Hierauf wurde die Atmungsluft durch eine Verdampfung des Amylacetats eingeführt bei gleichzeitiger Frischluftzufuhr. Der berechnete Gehalt der Atmungsgase an Amylacetatdämpfen betrug etwa bei den verschiedenen Versuchen [illegible] %. Die Tiere (Kaninchen) wurden nach 3 Minuten äußerst unruhig, legten sich an die Luftzuführungsöffnung, atmeten tief und schnell, zeigten die typischen Erscheinungen der Lufthungers. Beim Öffnen des Kastens fand sich der Kasten mit [illegible] haltigen reizenden charakteristischen Dämpfen angefüllt. Bei Verlängerung der Versuchsdauer über 5 Minuten zeigten die Tiere Injektion und krampfartige Zuckungen bei stoßweiser erschwerter Atmung und deutlichem Speichelfluß. Im allgemeinen bot sich — ähnlich wie in Selbstversuchen — das Bild des Lufthungers und der Schleimhautreizung. An die frische Luft gebracht erholten sich die Tiere sehr rasch und zeigten keinerlei besonderes Verhalten.

Wichtiger als diese doch nur ungenauen Versuche mit kurzer Vergiftung erschienen die Dauerversuche, bei denen die Tiere längere Zeit hindurch in einer Amylacetatatmosphäre gehalten wurden. Auf einem im oberen Drittel der Respirationsapparate befestigten Sektre wurden 2 Stück (Drygeldt-) Schalen eingestellt, die ständig mit Amylacetat gefüllt und mit [illegible] Drahtnetze bedeckt waren. Die Luft im Kasten war demnach entsprechend der jeweiligen Temperatur ständig mit Amylacetatdämpfen gesättigt. Die Versuchstiere (im ganzen 4) wurden anfangs ständig, später 10 Stunden täglich im Kasten gehalten; die Ventilation des letzteren erfolgte durch 2 je 4 M.-Stück große Öffnungen, bzw. durch gelegentliches Öffnen der Türe. Hierbei zeigten sich die Meerschweinchen viel mehr empfindlich als die Kaninchen (Meerschweinchen kam ad exitum in 9 Tagen nach Verbrauch von 400 g, Meerschweinchen 2,3 kam ad exitum in 70 Tagen nach Verbrauch von 1600 g Amylacetat). Die Tiere verhielten sich [illegible] normal, waren vielleicht [illegible] und gut [illegible]. Im Stall [illegible] zeigten sich die beiden Tiere (Meerschweinchen) einige Aufsätze nach frischen Aufgüssen des asphyktischen, die Atmung war [illegible] und tief, der Konjunktivalreflex fehlte. Die Tiere lagen auf der Seite mit schlaffem Bauchen. Nach [illegible] Stunde Verweilen in frischer Luft trat [illegible] Erholung ein, die Atmung dehnte langsam wieder, die Tiere lagen zwar noch auf der Seite, machten jedoch [illegible] Laufbewegungen und den vier Beinen auf die Füße gestellt, konnten sich [illegible] halten und fielen wieder [illegible] Seitenlage. Nach weiteren zwei Stunden hatten sich wieder gut erholt und begannen — zwei noch nicht und — zu fressen. — Die [illegible] Tode der Tiere vorhergehenden Symptome konnten nicht festgestellt werden, die Tiere wurden tot in Kasten liegend aufgefunden. Eine Aufnahme von Amylacetat per os war ausgeschlossen. Die beiden im längsten am Leben gebliebenen Tiere zeigten deutlich eine Abnahme der Freßlust und Abmagerung, das Meerschweinchen um 150 g, das Kaninchen um rund 500 g. Von diesen verwendete das Meerschweinchen 23 Tage im Kasten bei Verbrauch von etwa 14,5 g Amylacetat — das Kaninchen 34 Tage bei Verbrauch von etwa 16,5 g Amylacetat. Bei der Obduktion fanden sich [illegible] die Zeichen des Lungenödems, beim pneumatischen Inhalieren im Luftgemisch [illegible] deutliche Fettleber mit leichter Blutstauung — ein Befund, der durch die [illegible] Untersuchung bestätigt wurde. Hierbei fanden sich (Hämatoxylin-Eosinfärbung) in den Tischen leichte Entzündungserscheinungen der Schleimhaut mit Verdickung der Schleimhaut, in den Lungen teils Herdem mit teilweise geringer Alveolitis, teils [illegible] Infiltration beim interstitielle Pneumonie. Die Leber zeigte andere übereinstimmend eine starke Verfettung bei einigen Tieren [illegible] Fettschwund und Bildung von [illegible] Fettröpfchen [illegible] Vakuolen, mehr nach Stillung in den Leberzellen. Diese Verfettung tritt bei Sudanfärbung noch besonders deutlich hervor und zwar teils als Zellbegleitung, teils als interzellulare Einlagerung feinster Fettröpfchen. Die übrigen Organe ergaben keinen bemerkenswerten Befund. Und die spektroskopische Blutuntersuchung war erfolglos. Bezeichnend zu mehreren Untersuchungen diese Ergebnisse [illegible] sein mochten — denn die geschilderten Untersuchungen geben nicht über den Rahmen orientierender Vorversuche hinaus und werden auch nur als solche gedeutet werden —, an deutete leider aus Zeitmangel und Arbeitsüberhäufung [illegible] und umfangreicher Untersuchungen vorläufig nicht [illegible] werden. Verfasser nahm nun auch Gelegenheit einige zeitlang [illegible] Zeit mit Amylacetat beschäftigte Arbeiter [illegible] pathologische Veränderungen, insbesondere seitens der Luftwege und des Lebens zu untersuchen — allerdings mit negativem Ergebnis — es erscheint dies auch nicht verwunderlich bei dem landesüblichen Unterschiede zwischen dem [illegible] Tierversuch und den [illegible] harmlosen gewerblichen Beschäftigung mit dem [illegible] Stoffe. Trotzdem dürfte sich die Gewerbehygieniker [illegible] sehen, in Betrieben mit regelmäßiger Verwendung größerer Mengen von Amylacetat diesem Stoffe einige Aufmerksamkeit zu schenken. Die wichtigste Schutzmaßnahme dürfte zweifellos eine zweckmäßige Ventilation darstellen, ein [illegible] die Arbeiten mit Amylacetat unter einem Abzug [illegible] werden (Absaugung am Arbeitsplatz), oder daß [illegible] mechanische Lüftung erfolgt. Letztere ist an heißen Tagen und bei kleinen Arbeitsräumen unbedingt erforderlich. — Die Absaugung soll, entsprechend der Schwere der Dämpfe, reichlich nach [illegible] erfolgen. Diese Forderungen sind ja keineswegs neu und wurden bereits von verschiedenen Autoren erhoben, so äußert sich Roth[1]: „Die Arbeit der Zapontrocknung sollte daher nur in [illegible] gut ventilierten Digestorien verrichtet werden, allmählich für die Trockenöfenanlagen entweder Dampfheizung oder ein von außen zu heizendes Ofen zu fordern ist.“ Auch die einzigen [illegible] Berichte der K. G. Gewerbeärzte sprechen sich in Bezug [illegible] „Atmosphärendem Luftraum und Entlüftung [illegible] mechanische Absaugung sind unbedingt nötig, zum Teil [illegible] bereits angeordnet oder eingeführt“ (Aufsichtsbezirke München, Oberbayern, Oberpfalz, Nürnberg, Mitteilungen des Schmelzen). Außerdem dürfte es sich empfehlen, den ergebnislos rein gröberen Amylacetatmengen arbeitenden Personen Arbeitsmittel zur Verfügung zu stellen. Wenn eine Gewöhnung an die anfangs lästigen bei jedem Patient auftretenden Belästigungen (Hustenreiz, Kopfschmerzen u. dergl.) in einigen Tagen nicht eintritt, [illegible] und derartig disponierte Personen andersartig zu beschäftigen. Als Resultat für den Amylacetatbetrieb Zapontrocknung dem [illegible] eine [illegible] Seifenfabrik Seifenfabrik verwendet werden (Pfalz-Nord). Die Frage des Ersatzes ist neuerdings besonders [illegible] wirtschaftlichen Gründen sehr aktuell geworden, seitdem die Amylacetatpreise letzte Zeit außerordentlich im Preis gestiegen ist, mit eine Preiserhöhung der Zapontrocknung um 100 % zur Folge hatte, denn — wie sich ein Marktbericht ausdrückt — der Rückgang des Trinkbranntweinverbrauchs, der zeitweise die Verwendung der Branntweinkartoffeln um etwa 25 % nach sich zog, die überaus schlechte Kartoffelernte, die angeschwächte Kaufkraft Amerikas, wo die Wäschefabriken einen großen Teil des Acetats verbrauchen, treiben die Preise und sein edles Destillat, das Amylacetat, unausgesetzt in die Höhe usw. Diese Preiserhöhung führt vorläufig dazu, an Stelle

[1]) Dieser unangenehme und momentan auftretende regelmäßig zu beobachtende Hustenreiz ist unter den in der „Giftliste“ verzeichneten Symptomen nicht aufgeführt.

[1]) Kompendium der Gewerbehygiene. 4. Aufl. S. 43.

Digitized by Google

den Amylacetats billige Ersatzmittel auf den Markt zu bringen und zwar steht hier neben dem Sudmulillidus an erster Stelle das Universalersatzmittel Rennol, das bis zu 20% dem Zaponlacke zugesetzt wird. Die Folgen des demselben zugemutet sind bereits in mehrfachen Klagen gegen uns machte, daß die Verwendung der fraglichen Lacke in letzter Zeit viel unangenehmer geworden sei, daß diese Arbeiten jetzt mehr als früher Kopfschmerzen, Taumeln und Schwindelgefühl verursachten usw. — also die gleichen Erscheinungen wie sie seit Einführung des Benzols als Terpentinersatz im Malergewerbe bei der Herstellung von Fußbodenlacken neu beobachtet werden. Jedenfalls ist dieser Frage in Zukunft besonderen Augenmerk zuzuwenden.

Wie bereits erwähnt wurde, finden sich in den amylacetathaltigen Lacken auch noch andere Körper, zu Aceton, Amyl- und Methylalkohol usw. usw. in verschiedenen Mischungsverhältnissen, denen gleichfalls unangenehme und gesundheitsschädigende Einwirkungen zukommen. Das Aceton macht nach Lewin[1]) Atemnot und Brustbeklemmung. Schwere Vergiftungen scheinen auf dem Wege der Atmungsorgane nicht zustande kommen. Bei Kobert (Lehrbuch der Intoxikationen 2. Aufl.) finden sich über Intoxikationsvergiftung durch Aceton überhaupt keine Angaben, Kunkel (Handbuch der Toxikologie 1899) führt die Versuche von Abelmann an, wonach die Einnahme von 10—20 ccm Aceton beim Menschen vorübergehende Betäubung verursacht, ein Mann der mehrere 20 ccm getrunken und sich hierauf in einem mit Acetondämpfen gefüllten Raum aufgehalten hatte, bekam heftige Kopfschmerzen und die Zeichen deutlicher Betäubung, sonst aber keine schweren Störungen. Das Handelsprodukt soll oft mit Pyridinbasen u. a. verunreinigt sein. Ostermann (l. c.) verzeichnet zwei Vergiftungsfälle durch Hautresorption (schweres Koma, kaum fühlbarer Puls, kalte Extremitäten, sterbendes Atmen) eine Umfrage a. Acetonfabriken erhielt jedoch sowohl von den Fabrikleitungen als auch von den Fabrikärzten die Mitteilung, daß Inhalationsvergiftungen bisher noch nicht beobachtet worden seien. Die „Giftigkeit" kommt das Aceton überhaupt nicht. Nach einer Mitteilung der K. Gewerbeaufs. für Pfalz-Süd besteht seitens mancher Arbeiter eine gewisse Empfindlichkeit gegen das Aceton, besonders bei Beginn der betreffenden Beschäftigung soll mehrfach über Kopfschmerzen geklagt worden sein, so daß die Lackgefäße gut verschlossen gehalten werden mußten. In einem Betriebe (Gewerbeaufs. für Oberfranken) wurde durch eine „Keton" bezeichnete Kappenseife in S. 21 heftiges Brennen und Entzündung der Augen hervorgerufen, so daß eine tägliche Behandlung dieser Arbeiter notwendig wurde. Die Affektionen heilten in zwei bis drei Tagen ab. Die Milch wurde direktbis wieder abgeschafft, eine Zusammensetzung blieb unbekannt. Da andere Kappenfabriken mehr Aceton enthalten, beim Lösungen von Zelluloid in Aceton und Amylacetat darstellen dürfte, vielleicht auch im vorliegenden Falle (Keton?) einige die genannten Körper in Betracht gezogen werden. Die Giftigkeit des Amyl- und Methylalkohols ihre ausgesprochene Wirkung auf die Schleimhäute ihre Flüchtigkeit, auch bei Inhalation Kopfschmerzen, Blutandrang zum Kopfe, Brustbeklemmung und Herzklopfen usw. hervorrufen, ist hinlänglich bekannt, doch wurden nach Kunkel (l. c.) nähernd und diesende Schädigungen nicht beobachtet. Natürlich dürfen in der Praxis — je nach dem Mischungsverhältnisse der verschiedenen Lacke und Lösungsmittel — alle einzelnen Komponenten mehr oder minder zur Wirkung so daß also spezifische Schädigungen durch ein oder mehrere sein dürften. Schließlich sei noch auf die Explosionsfähigkeit der genannten Lacke (Zapon) infolge ihres Gehalts an Nitrocellulose sowie des Amylacetats hier kurz hingewiesen. Letzteres steht bezüglich seiner Feuergefährlichkeit zwischen Alkohol und Äther. Ein Entweichen der schweren Dämpfe und deren Entzündung an einer offenen Flamme dann zu schweren Explosionen führen (vergl. eine bezügliche Mitteilung von Müller in Sozialtechnik 1911 S. 48). Die entsprechenden Arbeitsmaßnahmen — Vorsicht bei offenem Lichte, Beseitigung als feuergefährlich usw. — ergeben sich daraus wohl von selbst. Im allgemeinen berechtigen unsere bisherigen Untersuchungen zu nachstehenden Schlußsätzen: Das Amylacetat vermag bei Aufnahme in Gasform verschiedene vorübergehende Gesundheitsstörungen zu verursachen; diese bei Letzteren besonders beim Arbeitsantritt auf, später scheint meist eine gewisse Gewöhnung stattzufinden. Fortgesetzte Einatmung erzeugt im Tierversuche schwere Organschädigungen, analoge Erkrankungen beim Menschen scheinen bisher jedoch noch nicht beobachtet worden zu sein. Gleichwohl erscheint die Forderung möglichster Ableitung der entstehenden Gase angezeigt. Neuerdings auf den Verfälschungen bezw. Ersatzmitteln des Amylacetats vom gesundheitlichen Standpunkt aus besonderes Augenmerk zuzuwenden.

(Aus „Concordia, Zeitschrift der Zentralstelle für Volkswohlfahrt.")

[1]) Zit. bei Ostermann, Münch. m. Wochenschr. 1904 S. 1665.

Gesetze und Verordnungen.

Englische Zelluloid-Kommission. Das englische Ministerium des Innern hat eine Kommission ernannt, um über die nötigen Sicherheitsmaßnahmen bei der Herstellung, Lagerung und Verwendung von Zelluloid und Zelluloidwaren zu beraten. Vorsitzender der Kommission ist Graf Plymouth, Mitglieder sind Professor J. J. Dobbie, Kapitän M. B. Lloyd, die Herren H. M. Redfearn und Edwin O. Sachs.

Technische Notizen.

Das Linoleumgespinst (vgl. Nr. 21 S. 414 d. Ztschr.) WH mit nachträglich bekannt wurde ist der Wert „Linolit" der Firma Dinitrol Filtrationsmittel G. m. b. H. in Langenhessen bei Werdau i. S. gesetzlich geschützt. Diese Firma besitzt auch Patente auf Herstellungsverfahren, wie das D. R. P. 244061. — Die Firma Kunst Rost in Schaffhausen hat gleichfalls ihr Verfahren patentiert, doch wird das betr. Gespinst nicht als Linolit bezeichnet.

Josef Spanner, k. k. Fachschullehrer.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8d. L. 33735. Verfahren zum Behandeln mit Viscose (Zellulosexanthogenat) bedruckter oder überzogener oder appretierter gefärbter oder geschlichteter Stoffe. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. — 14. I. 12.

12i. G. 36[illegible]. Adsorbentien für suspendierte Stoffe aus Gasen oder Dämpfen mit im Strömungsweg angeordneten Hindernissen in Form von Satzgarnen. — Gridin & Strauch, Bremen. — 13. V. 12.

29a. H. 47[illegible]. Vorrichtung zum Filtrieren von spinnbaren Zelluloselösungen. — Dr. Jacques Conrad Hartogs, Aachen, Niederl. — 14. 6. 12.

29a. F. 30[illegible]. Spinnmaschine für Kunstseiden, bei der die aus den einzelnen Düsen der Spinnvorrichtung austretenden Einzelfäden zwecks nachmaliger Bildung nach Durchgang durch eine Zwirnvorrichtung mittels einer hin- und herbewegten Fadenführers als Fadenbündel in Kreuzwindungen auf Spulen geführt werden. — Gebr. Fritzsche-Chemnitz, u. Oscar Müller, Köln. — 3. IX. 12.

39b. A. 21155. Verfahren zur Herstellung unlöslicher und unschmelzbarer Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd. — Jonas Walter Aylsworth, East Orange, V. St. A. — 28. XI. 11.

12o. St. 14515. Verfahren zur Darstellung von Hydrolen aus Terpenkohlenwasserstoffen. — Dr. Hermann Staudinger, Zürich. — 3. IX. 12.

8d. R. 32085. Verfahren zum Imprägnieren von Tüll und anderen undichten Geweben. — Markus Rattigan, Lane u. Partners & Co., Vidrestanne (Rhone), Frankr. — 3. XII. 10.

12o. C. 19956. Verfahren zur Herstellung von Acetylacetylenlösungen. — Charlotte Fedrid von Heyden Adolf, Fr., Radebeul b. Dresden. — 29. X. 10.

45d. R. 44204. Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus Heu, Stroh, Gräsern, Hanf usw. Zus. z. Anm. R. 33011. Fa. D. Rotenblum, Leon Bianki u. Edmund Tyborowski, Warschau. — 16. XII. 11.

Erteilungen.

12o. 254529. Verfahren zur Darstellung von 1-Dimethylamino-butan-3 und 1-Dimethylamino-2-methylbuten-3. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 13. I. 12.

29b. 254075. Spinndüse zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Fäden, Bändchen usw. aus Viskose. — Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G., Kelsterbach b. Frankfurt a. M. — 10. X. 11.

34d. 253648. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk, seinen Analogen und Homologen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 14. XII. 11.

39b. 251472. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Zus. z. Pat. 250690. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. u. Elberfeld. — 26. I. 12.

39b. 251733. Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus harzhaltigen Rohwaren. — Kautschukgesellschaft Sabba & Co., in Harburg. —

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Zsigmondy in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Anton J. Gillmeyer, kgl. Hofbuchdruckerei, H. München.

Google

YF 00816

M288142

TP1
K8
v2

THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

Digitized by Google