

Über Stabilität des Zelluloids.

Von A. VOIGT-Schönebeck a. E.

(Eingeg. den 29./12. 1905.)

Die Entgegnung seitens des Herrn Dr. Karl Voigt auf meine Mitteilung zur Zelluloidfrage in dieser Z. 18, 2002 (1905) kann mich nicht veranlassen, meinen Standpunkt zu verändern.

Mir ist die Kontroverse, welche im Anfang d. J. in der Chemikerzeitung über Selbstentzündlichkeit des Zelluloids geführt wurde, sehr wohl bekannt; dort sind eine Reihe von Selbstentzündungen angeführt worden, für die eine ausreichende Erklärung fehlt.

Es steht außer allem Zweifel, daß verschiedene ungünstige Momente zusammentreffen müssen, um Zelluloid zur Selbstzersetzung zu bringen, ebenso fest steht es aber, daß nur solche Fabrikate zur Selbstzersetzung neigen, welche schlecht entsäuert sind; bei Anwendung von gut stabilisierter Kollodiumwolle werden alle elektrischen und sonstigen geheimnisvollen Vorgänge und Einwirkungen erfolglos bleiben. Sollte es dem Herrn Dr. Karl Voigt unbekannt sein, daß die fabrikatorische Herstellung des Pyroxylin im Großen erst möglich wurde mit der Einführung des Holländers? Erst die Zerfaserung des Materials, die Zerkleinerung bis auf Bruchteile von Millimetern ermöglichte die völlige Entfernung der Säuren und anderer löslicher nicht haltbarer Oxydationsprodukte, wodurch eben erst säurefreie stabile Fabrikate geschaffen wurden. Seit dieser Zeit haben die Selbstzersetzungen und Explosionen von Schießbaumwolle aufgehört.

Daß sich lösliches Pyroxylin in dieser Beziehung anders verhalten soll, als unlösliches, wird wohl auch Herr Dr. Karl Voigt nicht behaupten wollen, und deshalb erscheint seine Bemerkung, daß eine völlige Entwässerung der Zelluloidkollodiumwolle überflüssig sei, ganz und gar unverständlich.

Auch ist jedem Fachmanne zur Genüge bekannt, daß ein Neutralisieren der überschüssigen Säurereste nicht zum Ziele führt.

Allerdings hebt der starke Kampferzusatz, welchen das Zelluloid erfährt, die Neigung zur Selbstentflammung und zur Explosion ziemlich auf, und ist es nur so zu erklären, daß größere Unglücksfälle bei Herstellung des Zelluloids noch nicht vorgekommen sind; die Masse wird gegen Stoß und Reibung unempfindlich und hört auf, ein Explosivstoff zu sein, leicht „entzündlich“ bleibt sie aber immer noch, und je unreiner die Ware ist, umso tiefer liegt der Entzündungspunkt, wie Herr Dr. Karl Voigt in jedem Lehrbuche über Explosivstoffe nachlesen kann, und dies und nichts anderes ist der Grund aller Selbstzersetzungen, wenn auch, wie oben gesagt, noch andere Umstände, die zu verhüten nicht in der Macht der Fabrikanten liegt, hinzutreten müssen, um die Zersetzung zur Entflammung zu bringen. Mir haben Zelluloidwollen als prima Produkte zur Untersuchung vorgelegen, welche sogar noch Lackmuspapier röteten und die Jodzinkstärkereaktion schon nach 2 Minuten zeigten; es ist tatsächlich erstaunlich, daß mit solchem Material nicht öfters Unglück passiert.

Wie Dr. Karl Voigt seine Behauptung rechtfertigen will, daß die Betriebseinrichtungen

der Kollodiumwollefabriken eine gründliche Reinigung der nitrirten Faser nicht gestatten, mag sein Geheimnis bleiben. Ich behaupte, daß sich das sehr wohl und ebenso leicht oder ebenso gut bewerkstelligen läßt, wie in Schießwollefabriken. Vermutlich kennt Herr Dr. Karl Voigt den einen oder den anderen Betrieb nicht, sonst könnte er solche unhaltbaren Behauptungen nicht aufstellen.

In dem einen Punkt, aber nur in dem einen, stimme ich mit Herrn Dr. Karl Voigt überein, daß es nämlich im eigenen Interesse der Zelluloidfabrikanten liegt, die Kollodiumwolle möglichst gut zu entsäuern; denn schlecht entsäuerte Wolle hat neben dem Hauptfehler der leichten Zersetzbarkeit noch den, leicht mißfarbig zu werden und sogar Blasen zu werfen.

Dies kann aber nur erreicht werden, durch eine genaue analytische Kontrolle des Betriebes, und dadurch daß die Ansprüche an Stabilität ebenso hochgespannt werden müssen, wie an kriegstechnische Schießbaumwolle.

Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses.

Von Dr. F. WINTELER-Darmstadt.

(Eingeg. den 12./12. 1905.)

In dieser Z. 18, 1902 (1905) findet sich eine Entgegnung meiner Ausführungen über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses (diese Z. 18, 1654 [1905]) von seitens der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Im Interesse der historischen Wahrheit, speziell über die Wirkung der arsenigen Säuren im Platinkontakt, die äußerst wichtig ist, liegt es nun, nochmals auf diesen Punkt zurückzukommen.

In der deutschen Industriezeitung vom Jahre 1877 steht, wie die Badische Anilin- und Sodafabrik selbst zitiert, folgendes zu lesen: „Obgleich man auf den dortigen Hütten (bei Freiberg) durch Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoff die Arsenverbindungen aus der Schwefelsäure ausfällt, so ist es bisher noch nicht gelungen, auf diese Weise die Schwefelsäure absolut arsenfrei zu erzielen. Es greifen aber bekanntlich Arsenverbindungen Platin bei hoher Temperatur merklich an“.

Wenn in der deutschen Industriezeitung schon 1877 geschrieben werden kann, daß Arsenverbindungen „bekanntlich“ im Platinkontakt schädlich wirken, so kann füglich angenommen werden, daß die Entnahme des D. R. P. 113 933 der Badischen Anilin- und Sodafabrik etwas nachhinkt. Der Patentanspruch lautet ja allerdings nur dahin, daß der Arsengehalt *absolut* zu entfernen ist. Sind in den Gasen auch nur Spuren von arseniger Säure, z. B. ein Millionstel Prozent nachweisbar, so greift eine solche „unvollkommene“ Reinigung durchaus nicht in die Rechte des D. R. P. 113 933 ein. Eine solche vollkommene Reinigung ist nach meiner Erfahrung aber unnötig. Mit Hilfe einer dialektischen Wendung wird seitens der Badischen Anilin- und Sodafabrik darzulegen versucht, daß die schädliche Wirkung von arseniger Säure 1877 nicht in bezug auf den Platinkontakt bekannt war, sondern nur in bezug auf Platinröhren.