

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 3.

Chemisch veränderter Zellstoff.

Von

Siegmund Ferenczi.

Papierstoff, d. h. gleichmässig gemahlener Brei von reinen Pflanzenfasern, wurde schon im 17. Jahrhundert mit Gyps, Harz u. dergl. gemischt, in Formen gepresst und daraus Gebrauchsgegenstände, Spielzeug, Stuck u. A. m. hergestellt. Später wurden Papier und Pappe mit wasserabstossenden Stoffen, wie Harz, Wachs, Asphalt, Firniss, getränkt oder bestrichen und zu Dach- oder Wandverkleidungen sowie zu anderen gewerblichen Zwecken verwandt. Hierbei behielt die Pflanzenzelle, obwohl durch die Mahlung zerrissen, ihre botanischen und chemischen Eigenschaften bei. Im Gegensatz zu diesen Erzeugnissen sollen nachstehend solche technisch wichtige Waaren kurz beschrieben werden, bei deren Herstellung die Zellenform des Rohstoffes durch chemische Vorgänge mehr oder minder vollkommen zerstört und dadurch eine amorphe Masse erzeugt wird, die gewerblicher Verwerthung fähig ist.

I. Pergamentpapier.

Taucht man ungeleimtes Papier in Schwefelsäure von 50° Bé. und entfernt den Säureüberschuss durch Waschen und Neutralisiren, so entsteht aus dem Papier eine dem echten, d. h. aus Thierfell hergestellten Pergament ähnliche, wasserdichte, „Pergamentpapier“ genannte Haut. Die Wände der Zellen sind gequollen und haben sich mit einander zu einer dichten, amorphen Masse vereinigt. Je nach Stoffzusammensetzung und Dicke des benutzten Rohpapiere erhält man verschiedene Arten von Pergamentpapier, mit deren Erzeugung sich hauptsächlich deutsche, österreichische, belgische und französische Fabriken befassen. In Carl Hofmann's prakt. Handbuch der Papierfabrikation ist die Erzeugung von Pergamentpapier eingehend beschrieben. Hier sollen einige Handelssorten aufgezählt werden.

Emballagepergament dient zur Verpackung von Butter, Käse, Pressfleife, Conserven und anderen, vornehmlich Fettwaaren. Diese Sorte wird in Schweren von 40 g das Quadratmeter und schwerer gearbeitet. Die leichteren Sorten, bis zu 23 g/qm, nennt man Seidenper-

gament, welche als Stanniolersatz für Canditen, Chocoladen, feine Käsesorten u. s. w. angewendet werden. Einsiedepergament ist ein aus beserem, weissem Rohstoff gearbeitetes Papier, das in verschiedenen Gewichten von 80 bis 100 g/qm hauptsächlich in Österreich zum Verschluss von Dunstabstgläsern Anwendung findet. Osmosepergament, richtiger Dialysirpergament, dient zum Entzuckern der Nachprodukte von Rübenzuckerfabriken nach dem Osmoseverfahren und erfordert ungemein saugfähiges, knoten- und schäbenfreies Rohpapier von 100 bis 180 g/qm, wenn es gute Dienste leisten soll. Es muss besondere Festigkeit besitzen, wodurch befriedigende Haltbarkeit und Osmosifähigkeit gewährleistet wird.

Nachstehend aufgezählte Sorten sind Sondererzeugnisse der Prager Pergamentpapierfabrik Schlüter & Cie. Nachf., Emil Hirsch & Comp. in Prag VII*).

Pauspergament, hart, und Kometpauspapier, weich, sind kräftig pergamentirt behufs Erzielung höchstmöglicher Durchsichtigkeit. Muster dieser Pauspapiere sind mit abgestuften Farben bemalt und zeigen, dass dieses Papier Tusche und Wasserfarben gut annimmt. Leichenhülle, ein weisses oder braunes Pergamentpapier von sehr guter Beschaffenheit, kommt in so grossen Blättern (160 : 250 cm) in den Handel, dass eine Leiche in ein Blatt vollkommen eingehüllt werden kann. Das dazu benutzte Pergamentpapier ist mit desinficirend wirkenden Stoffen getränkt. Es verhindert das Durchsickern von Flüssigkeit aus den Fugen der Holzsärge und hält während der Aufbahrung den Leichengeruch zurück.

II. Pergament-Ersatz-Papier.

Als in den 70er Jahren Sulfitstoff, d. h. nach dem Sulfitverfahren hergestellter Nadelholz-Zellstoff der wichtigste Halbstoff für die Papierfabrikation wurde, erkannte man bald, dass man durch andauerndes Mahlen dieses Halbstoffes im Holländer mit stumpfen Messern eine schleimige Masse erhalten kann, welche die weniger zerkleinernten Fasern einhüllt und mit ihnen zu Papier verarbeitet ein Erzeugniss liefert, das an Durchsichtigkeit und Undurchdringlichkeit gegen Wasser und Fett dem Pergamentpapier nahekommt und zu denselben Zwecken wie dieses verwendet werden kann. Ob sich dabei ein Theil des zerriebenen Zellstoffes in Hydrocellulose umwandelt wie bei Pergament-

*) Da die Firma dem Verbande deutscher Pergamentpapierfabriken angehört, liefert sie Emballagepergament nicht nach Deutschland.

papier, ist nicht nachgewiesen, wird jedoch vermuthet. Da Pergament - Ersatz - Papier nur halb soviel kostet, wie echtes Pergamentpapier, verdrängte es letzteres als Verpackungsstoff für Lebensmittel zu grossem Theil, und in seiner Herstellung haben deutsche Papierfabriken grosse Erfolge erzielt. Sehr dünne, glasig durchsichtige Sorten dieser Papiergegattung werden im Handel „Pergamyn“ genannt und dienen in den verschiedensten Färbungen zum Verpacken von feineren Waaren. Zur Prüfung der Güte dieser Papiere, namentlich der Fettdichtheit, dient im Handel die sogenannte Blasenprobe. Man hält das Papier waagerecht über die Spitze einer Kerzenflamme. Entstehen dabei viele kleine Blasen dicht neben einander, bevor das Papier zu brennen beginnt, so gilt das Papier für gut. Die Oberfläche des Papiers ist nämlich so dicht, dass die infolge Erwärmung im Innern sich bildenden Wasserdämpfe nicht entweichen können und Blasen bilden. Zur Unterscheidung von echt Pergamentpapier, die oft schwierig ist, dient die „Kauprobe“. Pergamentpapier wird zwischen den Zähnen zu einer zähen Masse zerkaut, die keine Fasern erkennen lässt, während man beim Zerkauen von Pergament-Ersatz einen kurzen Faserbrei erhält.

III. Cellulith.

Setzt man das nasse Zermahlen des Zellstoffes, das — wie vorhin beschrieben — zur Gewinnung des Pergament-Ersatz-Papiers führt, so weit fort, dass keine Spur der Faser übrigbleibt und alles in einen gleichmässigen, formlosen Brei verwandelt ist, und lässt man diesen Brei durch freiwillige Verdunstung trocknen, so erhält man Blöcke amorphen Zellstoffes. Diesen Stoff nennen die Köln-Rottweiler Pulverfabriken, die auf dieses Verfahren das Deutsche Reichspatent No. 98 201 erhalten haben, Cellulith. Wie Dr. H. Brunswig, Erfinder des Verfahrens, mittheilt, schwankt die Zeitdauer des Mahlens je nach Beschaffenheit des angewandten Zellstoffes und je nach der Geschwindigkeit, mit der die Messerwalze des Holländers an den Grundwerksmessern vorüberstreicht, zwischen 40 und 150 Stunden. Im Zustand feinster Zertheilung befindlicher Zellstoff beherbergt viel Luft, deren Anwesenheit die Gleichmässigkeit des Erzeugnisses in Frage stellen würde. Man kocht sie deshalb fort, indem man Wasserdampf einleitet oder in anderer zweckmässiger Weise lebhaftes ein- bis zweistündiges Sieden der Zellstoffmilch herbeiführt. Soll Cellulith farbig sein, so werden lösliche oder unlösliche Farbstoffe vor dem Kochen zugesetzt und mitgekocht.

Die noch heisse Zellstoffmilch muss hierauf durch Filter aus engmaschigem Metalltuch laufen, die ungenügend geschnittene Fasern, gröbere Staubtheile, Metallflitter u. dgl. zurückhalten. Unreinlichkeiten und Fremdkörper jeder Art, wozu in erster Linie Sandkörner gehören, beeinträchtigen die Wendbarkeit des Celluliths. Absichtlich gewählte Zusätze sind indessen keineswegs ausgeschlossen, vielmehr geeignet, das Verwendungsgebiet dieses neuen Stoffes zu erweitern. Alle folgenden Arbeiten sollen die innige Zusammenlagerung des im Wasser schwimmenden schleimigen Zellstoffes zu einem gleichmässigen Ganzen befördern. Es wäre deshalb nicht richtig, wollte man einen Theil des Wassers etwa durch Filterpressen, Schraubenpressen oder Centrifugen entfernen und den gewonnenen knetbaren Teig nach Wunsch formen. An Stelle des verdrängten Wassers würde Luft treten, man erhielte eine von winzigen Lufteinchlüssen durchsetzte ungleichförmige Masse. Die anfangs wenig beachteten Luftblasen vereinigen sich allmähhlich zu grösseren, und es entstehen Hohlräume von so bedeutender Ausdehnung, dass die Verwertung des Erzeugnisses auf ernste Schwierigkeiten stossen würde.

Der gekochte und filtrirte dünne Brei kommt in Gefäße mit durchlässigem Boden aus dichtem Metallgewebe. In dem Maasse, wie Wasser abtropft, sinkt der fein gemahlene Zellstoff zusammen und hebt sich zugleich von den Gefäßwänden ab, ohne rissig zu werden, ja, ohne im geringsten den innigen Zusammenhang einzubüssen. Bei 96 Proc. Wassergehalt wird die Consistenz von dickem Honig erreicht: das Wasser entweicht jetzt lediglich durch Verdunstung, die gut an freier Luft, besser noch in einem auf etwa 40° erwärmtten Raume von statten geht. Der Zellbrei schwindet immer mehr, verdichtet sich und wird schliesslich in trockenem Zustande zu einem hornartigen Stoffe von etwa 1,5 spec. Gewicht.

Cellulith lässt sich wie Horn, Ebonit und ähnliche Stoffe bearbeiten. Für Schleifscheiben aus Carborundum oder Schmirgel hat sich der neue Stoff als geeignetes Bindemittel erwiesen. Dichtungsringe aus Cellulith widerstehen der Einwirkung von Alkohol, Petroleum, Fetten und Ölen und besitzen dabei genügende Elasticität, um sicheren Abschluss gegen inneren hohen Druck zu gewahren.

IV. Vulcanfiber.

Nicht nur Schwefelsäure von bestimmter Dichte, sondern auch concentrirte Lösungen von Zinkchlorid sowie von Kupferoxydam-

moniak verwandeln Zellstoff in eine amorphe Masse. Diese Eigenschaft von Chlorzinklösung wird in Nordamerika schon seit 1878 zur Herstellung harter, wasserdichter Pappe benutzt, und seit einigen Jahren besteht auch in Deutschland eine Fabrik, der „Deutschen Vulcanfiber-Gesellschaft E. Ziegler & Co. in Cassel“ gehörig, die sich mit Herstellung von Vulcanfiberwaaren befasst. Die Herstellung dicker Pappen durch Verschweissen mehrerer pergamentirter Papierlagen ist die Grundlage dieser Fabrikation, und die Pergamentirung wird deshalb mit Chlorzink statt mit Schwefelsäure vorgenommen, weil das Pergamentirmittel aus dicken Pappen nicht so leicht und rasch entfernt werden kann, wie aus einfachen Papierlagen, und die geringsten Spuren zwischen den Papierlagen verbleibender Schwefelsäure rasches Zerfallen des Erzeugnisses verursachen würden. Auch die Behandlung mit Chlorzink ist sehr schwierig und umständlich, besonders wenn man bis zu 10 mm dicke Pappe erzielen will. Dünnes, ungeleimtes Papier wird abgerollt, durch ein Chlorzinkbad von bestimmter Dichte und Temperatur gezogen, vom Überschuss befreit und auf eine den Formatwalzen der Pappemaschinen ähnliche eiserne Walze von grossem Durchmesser so lange aufgerollt, bis die Vulcanfiber-Pappe die gewünschte Dicke erhalten hat. Die einzelnen Lagen schweißen so fest zusammen, dass die Pappe nach dem Trocknen und Waschen keine Schichtung zeigt. Nach dem ersten Waschen muss die Pappe nicht nur getrocknet, sondern mehrere Wochen lang der Luft und dem Winde frei ausgesetzt werden, nur durch ein Dach vor Regen geschützt; diese Einwirkung der Luft scheint für die richtige und gleichmässige Umwandlung des Zellstoffes in Hydrocellulose, für die Erzielung hoher Dichte, Härte und Unveränderlichkeit unerlässlich zu sein. Darauf folgt eine zweite, gründliche Aussüssung. Durch geeignete Behandlung, die geheim gehalten wird, kann man beliebig viele solche Pappen dauerhaft zusammenschweißen und Blöcke herstellen, aus denen man grössere Verbrauchsgegenstände schneidet oder sägt. Genannte Firma erzeugt Vulcanfiber in Platten von 100×150 cm Grösse, woraus die verschiedenartigsten Sachen gedreht, gebohrt oder gemeisselt werden können. Vulcanfiber wird in zwei Sorten, nämlich biegsam oder hart, angefertigt. Biegsame, im Handel „flexibel“ genannte Vulcanfiber eignet sich am besten zu Pumpenklappen, Ventilsitzten, Dichtungen für Leitungen saurer und alkalischer Flüssigkeiten und

Gase, ersetzt also Gummi und Leder. Die harte Vulcanfiber wird nicht nur in Platten, sondern auch in Form von Röhren, Stangen u. s. w. zu Isolationszwecken, Achsenringen, Rollen für Druckerpressen und dergl. verwandt. Harte Vulcanfiber gehört zu den schlechtesten Leitern der Elektricität. Man kann harte Fiber sägen, bohren, stanzen, drehen und poliren. Vulcanfiber wird in Roth, Grau und Schwarz hergestellt. In jüngster Zeit wird Vulcanfiber mit Erfolg zu Zahnrädern verarbeitet, die stossfreien und fast geräuschlosen Gang erzielen lassen.

V. Celluloid.

Die Behandlung von Zellstoff mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, das sogen. Nitiren von Zellstoff, sowie die Eigenschaften der dabei entstehenden Nitrocellulosen bilden seit langer Zeit den Gegenstand eingehender Studien und sollen hier nicht weiter erörtert werden, da Sprengstoffe dem Arbeitsgebiet des Vortragenden fernen liegen. Hingegen sei auf einen Stoff hingewiesen, der aus Nitrozellstoff von bestimmtem Nitrirungsgrad hergestellt wird und in vielen Gewerben ausgedehnte Verwendung findet. Nach dem seit 1877 eingeführten Verfahren der Brüder Hyatt (s. Hofmann's Handbuch S. 1705) wird es hergestellt, indem geeignetes Rohpapier in endloser Bahn mit dem Nitrigemisch in Form eines Sprühregens besprengt, dann in Tröge mit solcher Säure getauft, hierauf getrocknet, gewaschen, zerkleinert, der erhaltene Brei wieder gewaschen, und dann mit Campher gründlich gemischt wird. Die aus diesem Gemisch gepressten und in Alkohol eingeweichten Platten beginnen bei 80° zu erweichen und werden bei 125° so plastisch, dass sie jede Form annehmen. Bei 190° verliert Celluloid seine Durchsichtigkeit und bei noch stärkerer Erhitzung zerfällt es unter Rauchentwicklung. Der Campherzusatz hat auch die Explosionsfähigkeit des Gemisches stark herabgesetzt, immerhin ist Celluloid sehr leicht entzündlich, und ein glimmender Spahn genügt, um rasche explosionsartige Verbrennung des Celluloids einzuleiten. Dies ist ein Hinderniss seiner Verwerthung; trotzdem ist Celluloid infolge seiner Formbarkeit und glasartigen Durchsichtigkeit als Zier- und Schmuckstoff für Galanteriewaren aller Art unersetzlich.

VI. Pegamoid.

In England wurden vor mehreren Jahren aus Leinen- und Baumwollgeweben sowie aus Papier hergestellte Ledernachahmungen in den Handel gebracht, die sich durch

Wassererdichtigkeit und dadurch auszeichneten, dass man ihnen schöne und dauerhafte Prägung und Färbung ertheilen konnte. Zur Verbreitung dieser Waaren wurden in mehreren Staaten Gesellschaften gebildet, so auch vor Jahresfrist das „German Pegamoid Syndicate Ltd.“ in Berlin, W.

„Pegamoid“ ist das Waarenzeichen für die Erzeugnisse genannter Gesellschaft, die das gemeinsam haben, dass ihre Oberfläche mit einer Strichmasse überzogen und dadurch wassererdicht gemacht wurde. Die Zusammensetzung der Strichmasse ist Fabrikgeheimniß, es verlautet nur, dass es im Wesentlichen eine Art durch Zusatz eines Erweichungsmittels (Ricinusöl?) teigartig gewordenes Celluloid sei. Auf den Celluloidgehalt deutet auch der Camphergeruch aller Pegamoidwaaren. Je nach den der Strichmasse zugesetzten Farben, je nach Dicke der aufgetragenen Schicht und der gewählten Unterlage — vornehmlich Papier oder Gewebe — werden Pegamoidwaaren mannigfachster Art für viele Verwendungszwecke hergestellt.

Pegamoidpapier, d. h. mit erwähnter Strichmasse beiderseitig überzogenes Papier hat hellen Klang und ist griffig wie thierisch geleimtes Papier.

kann. An Dauerhaftigkeit dürften solche Kunstleder dem echten Leder nahekommen. Für chirurgische Zwecke wird Taffet empfohlen, der auf einer Seite oder beiderseits mit Pegamoidmasse bestrichen ist. Zur Verkleidung der Wände von Krankenzimmern und dergl. wären solche Erzeugnisse vortheilhaft, weil die Krankheitskeime nicht durch die unlösliche Schicht dringen und auf der Oberfläche durch Waschen mit heissem Wasser sowie mittels kräftig desinficirender Stoffe unschädlich gemacht werden können.

VII. Zellstoff-Seide.

Nitrirter Zellstoff ist die Grundlage eines vom Grafen de Chardonnet erdachten und zu hoher Vollendung durchgebildeten Verfahrens zur Erzeugung künstlicher Seide. Vgl. S. 30 d. Z.

VIII. Viscose und Viscoïd.

Wurde bereits S. 11 d. Z. besprochen. Nachstehend sind die hier behandelten Erzeugnisse nach ihrer Herstellungsart in Gruppen eingetheilt.

Schematische Übersicht der wichtigsten Umwandlungsproducte von Zellstoff,
erhalten

a) durch mechanische Zerkleinerung	b) durch Umwandlung in Hydrocellulose	c) durch Nitrirung (mit Ausnahme der explosiven Stoffe)	d) durch Behandlung mit Alkali und Schwefelkohlenstoff
a) Pergamentersatz-papier (amorpher Zellstoff + Zellstofffasern) β) Cellulith (amorpher Zellstoff)	γ) Pergamentpapier (mittels Schwefelsäure) δ) Vulcanfiber (mittels Chlorzink)	ε) Celluloid (Nitrocellulose + Campher) ζ) Pegamoidstreich-masse (Nitrocellulose + Campher + Erweichungs-mittel [Ricinusöl?]) η) Zellstoffseide (fadenförmiger denitrirter Zellstoff)	η) Viscose (in Wasser gelöstes Zellstoffsulfocarbonat) ψ) Viscoïd (aus Viscose erhaltenem amorpher Zellstoff)

Es lässt sich gut beschreiben und bedrucken. Die Tinte dringt nicht zu den Fasern, sondern bleibt auf dem Überzug und lässt sich leicht abwaschen. Druckfarbe lässt sich hingegen durch Waschen nicht entfernen. Hieraus ergibt sich die vortheilhafte Verwendung solchen Papiers zum Druck von Plakaten, die dank der widerstandsfähigen Schicht den Einflüssen von Sonne und Regen dauernd Trotz bieten. Zu Papiertapeten wird es seiner Abwaschbarkeit zufolge sowie deshalb, weil es zartesten Farbendruck annimmt, gern verwendet. Dasselbe gilt für Buntpapier aller Art, auch für geprägtes. Kunstleder, das auch in der Buchbinderei anwendbar ist, wird dadurch hergestellt, dass man Baumwollgewebe mit der entsprechend gefärbten Strichmasse überzieht und lederartig prägt. Die Prägungen sind sehr scharf, sodass man auch Lederschnitt gut nachahmen

Trotz der verschiedenen Herstellungsweise zeigen einzelne dieser Stoffe so grosse Übereinstimmung, dass sie sehr leicht verwechselt werden können. So ist es auch für Kenner schwer, zu bestimmen, ob ein Gegenstand aus Cellulith, Vulcanfiber oder Viscoïd besteht¹⁾.

¹⁾ Nach einem Vortrag, gehalten am 1. November 1898 im Berliner Bezirksverein des V. d. Ch.