

## 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 Zerkleinerung 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 seiten 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.

Anlaß zu dieser Begründung ergibt sich der genannten Fabrik in der Literaturstelle in der Deutschen Industriezeitung 1877, welche lautet: „Der Hauptfehler (im Winklerschen Verfahren) scheint der zu sein, daß die Platinröhren, in denen der Asbest zum Glühen erhitzt wird, und worüber man einen Strom schwefliger Säure leitet, behufs deren Regenerierung zu Schwefelsäureanhydrid, sehr bald angegriffen und zerstört werden“.

Die Auslegung, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik dieser Stelle gibt, dürfte anfechtbar sein. Es sind nicht Platinröhren mit Asbestfüllung gemeint, sondern Röhren mit platinierter Asbestfüllung. Tatsächlich wird vom Kontakt und nicht von etwas anderem gesprochen. Man würde wohl recht erstaunt sein, wenn ich unter Badische Anilin- und Sodafabrik eine Fabrik aus Soda und Anilin verstehen sollte. Der Sprachgebrauch bringt es mit sich, daß man in ähnlichem Sinne wie bei obiger Literaturstelle die Gefäße, welche zur Aufnahme der Zinkverbindungen in Zinkhütten bei der Destillation dienen Zinkmuffeln, nennt, obwohl sie nicht aus Zink, sondern aus Ton bestehen. Derartige Beispiele gibt es in Menge.

Die Schädlichkeit des Arsens ist daher nicht auf das Rohr, sondern auf den platinhaltigen Inhalt desselben zu beziehen. Selbst wenn man annehmen wollte, daß Winkler massive Platinrohre angewendet hätte, was ganz unwahrscheinlich ist, so hätte doch das Arsen das fein verteilte Platin des Inhalts angegriffen und hätte es in seiner Wirkung beeinträchtigen müssen. Winkler hat gerade die feine Verteilung von Platin als „wichtig für die Kontaktwirkung hervorgehoben und sich auch ein Verfahren zur Erzeugung möglichst feinen Platinmohrs auf Asbest mittels ameisensaurem Natrium patentieren lassen. Ein Irrtum ist also kaum im Sinne der Ausführungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik möglich.

Dann steht aber weiterhin in der Industriezeitung von 1877 zu lesen: „Die Versuche werden nun dahin geführt, eine möglichst arsenfreie Schwefelsäure herzustellen (zur Erzeugung der zum Kontaktprozeß dienenden schwefligen Säure), und hofft man damit günstige Erfolge zu erreichen und das geniale Winklersche Verfahren dann im Großen mit Vorteil auszubenten“.

Um aber heute die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses zu vervollständigen, sei erwähnt, daß unterm 30. Januar 1886 seitens der Firma Wilhelm Grillo (Zinkhütte Hamborn) ein Schreiben an die Badische Anilin- und Sodafabrik gerichtet wurde (das sich vielleicht noch in den Akten der B. An. Sf. findet), aus welchem hervorgeht, daß damals die Schädlichkeit der Sublimate, besonders des Arsens, beim Schwefelsäurekontaktprozeß den Fachleuten nicht mehr neu war. Da es bekannt geworden war, daß die damaligen Kontaktanlagen infolge des Arsengehaltes ihrer Gase große Schwierigkeiten hatten, so empfahl die Firma Grillo die Anwendung ihrer wasserfreien schwefligen Säure, „welche in jedem Falle ein vollständig arsenfreies Gasgemisch liefert“, für die Herstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktprozeß.

Aus dem betreffenden Schreiben seien folgende Stellen entnommen:

1. Die nach dem patentierten (Grillo-schen) Verfahren dargestellte komprimierte flüssige  $\text{SO}_2$  ist in jedem Falle vollständig arsenfrei, ganz gleich, ob die angewandten Schwefelerze stark arsenhaltig sind oder nicht.

2. Die vorteilhafte Anwendung dieser reinen schwefligen Säure zur Anhydridfabrikation begründet sich in folgender Weise:

a) gegenüber direkter Anwendung von Röstgasen oder Verbrennungsgasen von Schwefel;

b) absolute Reinheit von Sublimationsprodukten, welche den Platinasbest versetzen und unwirksam machen.

3. Das gewonnene Anhydrid ist infolge der Reinheit der angewandten Gase chemisch rein.

4. Die nicht durch die Kontaksubstanz in  $\text{SO}_2$  übergeführten Gase bilden ein Gasgemisch, welches nach Zuführung der entsprechenden Menge Luft zur Kammersäurefabrikation in bezug auf den  $\text{SO}_2$ - und O-Gehalt noch weit günstiger zusammengesetzt ist, als die Röstgase von Pyrit. Außerdem ist diese Kammersäure frei von Arsen und Eisen.

5. Wegfall der mechanischen und chemischen Einflüsse, welche der Platinasbest durch die mit übergerissenen Verunreinigungen der Schwefelsäure erleidet.

6. Konstanter Betrieb bei gleichmäßiger Ausbeute, da die aus der flüssigen  $\text{SO}_2$  entwickelten Gase absolut frei von Verunreinigungen sind.

Unter dem Datum vom 2. Februar 1886 ist seitens der Badischen Anilin- und Sodafabrik der Eingang des obigen Schreibens der Firma Grillo bestätigt worden und kann bei dieser Firma noch eingesehen werden.

Ich glaube nachgewiesen zu haben, daß die Einwände der Badischen Anilin- und Sodafabrik gegen meine geschichtliche Darlegung hinfällig sind.

Darmstadt, 8. Dez. 1905.

## Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses.

In der Nr. 42 dieser Z. (18, 1654 [1905]) belebt Herr Dr. Winteler noch einmal die von mir vor beinahe 30 Jahren widerlegte Fabel (Wagners Jahresbericht 1878, 424), daß Squire und ich Anhydrid nach dem Winklerschen Verfahren dargestellt hätten. Da Dr. Wintegers Artikel historisches Interesse beansprucht, sehe ich mich genötigt, nach so langer Zeit nochmals die wirklichen Tatsachen darzustellen. Das Winklersche Verfahren wurde im zweiten Oktoberhefte von „Dinglers polytechnisches Journal“ im Jahre 1875 veröffentlicht, während Squire und ich schon am 18. September 1875 ein englisches Patent auf ein gleiches Verfahren angemeldet hatten. Seit dieser Zeit bis zum heutigen Tage haben wir in unserer Fabrik (Spencer Chapman & Messel) in Silvertown Anhydrid und Schwefelsäure nach