

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 32.

10. August 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Danbe & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. I. **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kaufingerstraße 26 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11. I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

I N H A L T:

W. Will: Untersuchungen über Zelluloid 1377.

W. Bruno: Ein neues Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht, bei welchem Kupferzellulose als Oxydträger verwandt wird 1387.

R. Cohn: Über die Entfärbung einer schwach alkalischen Phenolphthaleinlösung durch Alkohol 1389.

Bericht über die Fortschritte in der Düngerindustrie für das Jahr 1905 1390.

Referate:

Pharmazeutische Chemie 1392.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Bericht des deutschen Braunkohlenindustrie-Vereins über das Geschäftsjahr vom 1.4. 1905—31.3. 1906 1398; — Bericht der technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamtes über Arbeiten auf dem Gebiete der Branntweinsteuerbefreiungsordnung für die Zeit vom 1.10. 1904—30.9. 1905; — Kupfergewinnung und -verbrauch in den Vereinigten Staaten von Amerika im letzten Jahrzehnt; — Metallemailen für Goldschmiede- und Juwelierarbeiten 1400; — Basel: Lage der schweizerischen chem. Industrien und Farbenfabrikation im Jahre 1905 1401; — Handelsnotizen 1402; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1403; — Patentlisten 1404.

Verein deutscher Chemiker:

Dr. H. P. Weidig † 1407; — **Bezirksverein Frankfurt: Hanauer:** „Über die Bedeutung einer Welthilfssprache für den Chemiker“ 1408.

Untersuchungen über Zelluloid.

Mitteilung aus der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Neu-Babelsberg bei Berlin.

Von Professor Dr. W. WILL.

(Eingeg. d. 19./6. 1906.)

I. Allgemeiner Teil.

Die Frage der Feuergefährlichkeit von Zelluloid hat durch die in den letzten Jahren vorgekommenen größeren Brände in Fabriken und Lagern von Zelluloid und Zelluloidwaren eine erhöhte Bedeutung erlangt. Es wird in den verschiedensten Ländern von Behörden und Interessenten eifrigst erwogen, in welcher Weise, sei es auf dem Wege einer sorgfältigeren Überwachung des Verkehrs mit Zelluloid, sei es durch Kontrolle der Fabrikation des Rohstoffs und der Beschaffenheit der fertigen Ware, den anscheinend immer häufiger auftretenden Brandfällen wirksam begegnet werden kann. Freilich ist über die Entstehungsursachen der hier in Frage kommenden Ereignisse selten eine genaue Kenntnis zu erzielen gewesen, und man begegnet daher vielfach dem Zweifel, ob sie überhaupt in der Anwesenheit von Zelluloid zu suchen sind. Immerhin lassen die Beobachtungen bei größeren Bränden in Fabriken und Lagern von Zelluloid darauf schließen, daß besondere Gefahren vorliegen, die eine nähere Erörterung verdienen.

Diese Gefahren werden zunächst auf die große Geschwindigkeit zurückgeführt, mit welcher entzündetes Zelluloid weiterbrennt. Die Berichte über Zelluloidbrände weisen mehrfach auf diese Tatsache hin. So heißt es z. B. bezüglich des Brandes in der Fabrik zur Herstellung von Gegenständen aus

Zelluloid von Schmulwitsch & Hafste in Czestochau, „daß das Feuer sich mit einer so großen Schnelligkeit verbreitete, daß nichts zu retten war“¹). Aus Schilderungen von Zelluloidbränden würden sich derartige Angaben wohl vielfach entnehmen lassen.

Eine weitere Erfahrung hängt mit der Tatsache zusammen, daß man in bezug auf Zelluloid oder Zelluloidwaren hin und wieder mit Dingen zu tun hat, die nicht wie Holz- und Horngegenstände während der Lagerung unverändert bleiben, sondern unter Umständen einer chemischen Selbstzerstörung unterliegen können, die schließlich ihrerseits Ursache eines Brandes zu werden vermag. Gelegentlich des Brandfalles in den Kleyerschen Adler-Fahrradwerken in Frankfurt a. M.²), wurden Kettenkästen aus Zelluloid bemerkt, welche nicht, wie die erst kürzlich eingelieferten neuen Kästen wasserhell und farblos, sondern gelb und trübe waren. An denselben befindliche metallene Ersatzteile erwiesen sich als stark gerostet; die Messingstiftchen hatten sich mit basisch salpetersaurem Kupfer bedeckt; das Papier, worin ein im Kettenkasten angebrachter Holzträger gewickelt war, reagierte auf Salpetersäure — kurzum, man hatte das typische Bild einer chemischen Selbstzerstörung nebst ihren Folgererscheinungen vor sich, wie man sie bei den im Zelluloid vorhandenen Nitrozellulose vielfach beobachtet hat. Der befragte Sachverständige hat sich dahin geäußert, daß die Ursache des Brandaus-

¹) Zelluloid-Industrie (Beilage zur Gummiztg.) 1904, 18.

²) Zelluloid-Industrie (Beilage zur Gummiztg.) 1901, 10.

bruches wahrscheinlich eine derartige Veränderung der Zelluloidsubstanz gewesen sei.

Die größere Brände jeder Art begleitende Rauchgefahr, wie sie namentlich für die Löschmannschaft in Betracht kommt, scheint nach den vorliegenden Berichten bei Zelluloidbränden einen besonders ernsten Charakter annehmen zu können. Während brennendes Holz bei ungenügender Luftzufuhr außer dem giftigen Kohlenoxyd im wesentlichen Kohlensäure, Wasserdampf, also verhältnismäßig harmlose Umwandlungsprodukte entwickelt, sind bei brennendem Zelluloid auch noch die Bedingungen zur Entstehung der sehr gesundheitsschädlichen salpetrigen Dämpfe gegeben. Bei der Bekämpfung des großen Brandes in den Zelluloidfabriken von Schwartz³⁾ und der Firma Priester & Co. in Berlin zu Beginn des Jahres 1903 erkrankte eine Anzahl der Feuerwehrleute an Vergiftungsercheinungen. Es stellte sich heraus, daß nicht nur eine einfache Rauchvergiftung vorlag, sondern auch eine spezifische Wirkung der aus dem brennenden Zelluloid entwickelten Gase und Dämpfe.

Auch explosionsartige Erscheinungen sind bei großen Zelluloidbränden beobachtet worden. Während des oben erwähnten Brandes in den Kleyerschen Adler-Fahrradwerken in Frankfurt a. M. wurden unter donnerähnlichem Geräusch Teile von Mauern hinausgedrückt und Fenster nach zwei Seiten 100 m weit geschleudert. Der von der Versicherungsgesellschaft hinzugezogene Sachverständige hat die Meinung geäußert, daß aus dem in Selbstzersetzung begriffenen Zelluloid plötzlich massenhaft Dämpfe und Gase entstanden seien, welche sich in dem geschlossenen Raum mit der darin enthaltenen Luft vermischten, wodurch ein explosibles Gemenge entstand, welches, durch irgend eine Ursache entzündet, ähnlich wie bei einer Leuchtgasexplosion explodierte⁴⁾. Hierher gehört auch das Vorkommnis in Paris im Februar des Jahres 1904⁵⁾. Dem Zelluloidbrände ging eine Explosion voraus, welche auf die Entwicklung von Dämpfen aus frischem Zelluloid zurückgeführt wird. Die Möglichkeit wird in Betracht gezogen, daß frische, mit Lösungsmitteln ausgebesserte oder zusammengeklebte Zelluloidwaren durch Abgabe des flüchtigen Lösungsmittels ein explosibles Gasgemenge hervorriefen⁶⁾.

Vorstehende und ähnliche Erfahrungen, welche bei Brandfällen in Fabriken und Lagern mit Zelluloid gesammelt wurden, liefern schätzbare Beiträge zu der Frage der Feuergefährlichkeit von Zelluloid. Die mannigfaltigen, vielfach widersprechenden Äußerungen über Ursache und Verlauf der Unfälle lassen u. a. deutlich erkennen, daß die Produkte, welche man unter dem Sammelnamen „Zelluloid“ herstellt und vertreibt, hinsichtlich ihres chemischen und physikalischen Verhaltens noch nicht nach allen Richtungen hinreichend erforscht sind.

³⁾ Zelluloid-Industrie (Beilage zur Gummiztg.) 1903, 22.

⁴⁾ Vgl. auch hierzu den Vortrag von H. S. Sack auf der Versammlung Wiener Zelluloid-Interessenten am 24./5. 1905 (Zelluloid-Industrie 1905, 36).

⁵⁾ Annual Report of H. M. Inspectors of Explosives for the year 1904, S. 57.

⁶⁾ Vgl. auch Zelluloid-Industrie (Beilage zur Gummiztg.) 1904, 33.

Unter dem Sammelnamen „Zelluloid“ versteht man bekanntlich eine hornartige Masse, welche aus Nitrozellulose und Kampfer zu bestehen pflegt, und zwar sind in der Regel 2 Teile niedrig nitrierte Zellulose und 1 Teil Kampfer mit Hilfe eines Lösungsmittels, meist Alkohol, in die gelatinierte Form gebracht. Einige Analysenresultate zeigen, wie die Zusammensetzung in den einzelnen Handelszelluloiden schwankt.

Nitrozellulose	Kampfer	Gelatinier-mitt. Farbstoff usw.	Bemerkungen
64,89	32,86	2,25	S. Prometheus
73,7	22,79	3,51	1891, S. 674
73,2	23,6	3,2	
71,48	27,31	1,21	Untersucht in
73,8	24,3	1,9	der Zentralstelle
71,5	27,0	1,5	

Infolge der Gelatinierung und der Gegenwart verhältnismäßig großer Mengen Kampfer hat die benutzte Nitrozellulose einen Teil ihrer normalen Eigenschaften eingebüßt.

Die zur Zelluloidfabrikation dienende Nitrozellulose schwankt im Stickstoffgehalt zwischen 10 und 12%. Sie ist im ursprünglichen Zustande, wie alle Arten nitrierter Zellulose, empfindlich gegen Stoß, Schlag, Reibung und verliert erst durch ihre weitere Verarbeitung die Fähigkeit, auf heftige, mechanische Einwirkungen mit einem Explosionsvorgange zu reagieren⁷⁾.

Nitrozellulose ist, wie bekannt, eine überaus leicht entzündliche, sehr schnell verbrennende Substanz. Auch diese Eigenschaft ist durch die Anwesenheit von Kampfer, sowie durch den Umstand, daß eine gelatinierte Masse vorliegt, wesentlich gemildert, wenngleich nicht in dem Grade, als angeht die weiten Verbreitung von Zelluloid zu Zwecken des täglichen Gebrauchs erwünscht wäre. Die Lösung der Aufgabe, ein unentflammbarer Zelluloid zu schaffen, scheint noch in weiter Ferne zu liegen.

Von praktischer Bedeutung für die vorliegende Frage ist ferner die verhältnismäßig leichte Angriffbarkeit der Nitrozellulose durch höhere Temperaturen. Schon Temperaturen in der Höhe des Siedepunktes von Wasser kommen dabei in Betracht. Eingehende Untersuchungen⁸⁾ haben gelehrt, daß das Angriffsvermögen der Wärme auf Nitrozellulose mit zunehmender Temperatur sehr rasch anwächst, etwa in dem Grade, daß je 10° Temperatursteigerung die Zersetzung um das Vierfache vermehren. Hierbei ist es zunächst nicht von Belang, ob es sich um eine hochnitrierte stabile Schießwolle oder eine niedrig nitrierte stabile Kollodiumwolle handelt, wie solche für die Zelluloidfabrikation gebraucht wird. Mit diesem schnellen Wachstum der Zersetzungsgeschwindigkeit von Nitrozellulose hängt es zusammen, wenn man gelegentlich die Erfahrung macht, daß Temperaturen von 100 bis etwa 120°

⁷⁾ Vgl. auch Häussermann, Sprengstoffe und Zündwaren 1894, S. 30.

⁸⁾ Will, Untersuchungen über die Stabilität von Nitrozellulose 1900 und 1902, S. 25.

wenig Einwirkung auf Nitrozellulose zeigen, während 150 oder 160° eine verhältnismäßig rasche Zersetzung herbeiführen. In diese Sachlage bringt die Anwesenheit von Kampfer im Zelluloid keine grundsätzliche Änderung; aber sie wirkt doch in der Richtung, daß eine einmal eingeleitete Zersetzung der Nitrozellulose nicht so rasch fortschreitet, als bei Abwesenheit von Kampfer der Fall gewesen wäre.

In wieweit Kampferersatzstoffe sich diesem Verhalten anschließen, würde erst noch für jeden in Frage kommenden Stoff einzeln zu prüfen sein. Man kennt eine Reihe chemischer Substanzen, welche als Kampferersatzmittel für Zelluloid nicht unvorteilhaft wären, wenn nicht ihr Vermögen, Nitrozellulose zu zersetzen, sie von solcher Verwendung ausschließe. Es ist möglich, daß manchmal ein ungünstiges Verhalten im Handel befindlicher Zellulide, wie es ab und zu beobachtet wurde, auf solche Zusätze zurückzuführen ist. Ihre Gegenwart ist oft nicht leicht zu erkennen.

Die hier erörterten Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Nitrozellulose, einem Hauptbestandteil des Zelluloids, und denen des Zelluloids selbst, liefern zwar wertvolle Anhaltspunkte für die weitere Behandlung der Frage nach dem Verhalten von Zelluloid gegenüber äußeren Einflüssen, zur Gewinnung eines sicheren Urteils über die Feuergefährlichkeit fertiger Zelluloidwaren bedurfte es indessen weiterer experimenteller Untersuchungen, über welche nachfolgend berichtet wird.

II. Experimenteller Teil.

1. Versuchsmaterial.

Das zu den hier beschriebenen Untersuchungen benutzte Material an Rohzelluloiden und Zelluloidwaren hatte der Herr Polizeipräsident von Berlin, auf dessen Veranlassung hin die Arbeit unternommen wurde, der Zentralstelle zur Verfügung gestellt.

Das Rohzelluloid lag in Form von Platten und Stangen verschiedener Dicke, Färbung usw. vor. Die verarbeiteten Zellulide umfaßten Gebrauchsgegenstände wie Kämme, Haarspangen, Puppen, Trompeten, Zahnbürstenhalter und dgl. Alle diese Erzeugnisse waren dem Handel entnommen. Im Laufe der Untersuchung stellte sich die Notwendigkeit heraus, auch die für die Zelluloidfabrikation seitens der Technik hergestellten Nitrozellulosen mit in die Untersuchung hineinzuziehen.

Als weiteres Hilfsmittel, dessen wir bei der Behandlung der vorliegenden Frage nicht zu entrate vermeinten, sind selbstgefertigte Zelluloidmuster zu nennen, welche an Hand der hier vorhandenen Einrichtung hergestellt wurden. Gerade diese Art der Belehrung durch eigene Fabrikation, wenn auch in kleinem Maßstabe, schien wichtig, da mancherlei Beobachtungen darauf hindeuteten, daß auch der Fabrikationsgang von Zelluloid Berücksichtigung verdiene. Unser Arbeitsverfahren bei der Selbstanfertigung von Zelluloid entsprach dem üblichen Gange der Technik⁹⁾ und war in kurzen Zügen das folgende:

Zunächst wurde die erforderliche besondere Art von Nitrozellulose durch Nitrieren einer geeigneten

Baumwolle in einer kleinen Nitrierzentrifuge dargestellt. Man wusch das Nitriergut mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Säure, behandelte es zur größeren Sicherheit noch mit einer schwachen Sodalösung von Zimmertemperatur und wusch schließlich den Sodaüberschüß mit kaltem Wasser fort. Die so vorbereitete Nitrozellulose wurde in einem kleinen Mahlholländer zu Brei zerkleinert und da ein getrocknetes Muster derselben sich als sehr wenig wärmebeständig erwies, auf bekannte Art stabilisiert.

Man kann nicht umhin, sich an dieser Stelle die Frage vorzulegen, ob überall in den Erzeugungsstätten von Nitrozellulose für Zelluloid der Stabilisierung ihres Produktes hinreichende Aufmerksamkeit gewidmet wird. Wir haben Nitrozellulosen für Zelluloid, aus der Technik stammend, in Händen gehabt, die so wenig haltbar waren, daß sie schon nach kurzer Zeit in Selbstzersetzung übergingen. Dieser Teil der Zelluloidfabrikation bedarf also einer gründlichen Beachtung.

Die zerkleinerte und stabilisierte, nötigenfalls von Knötcchen und dergleichen abgesiebte, breiartige Nitrozellulose wurde durch Ausschleudern in einer Zentrifuge von dem größten Teile des anhängenden Wassers befreit und dann völlig getrocknet, entweder durch Ausbreiten in einem auf 40° erwärmten Raume, oder indem man das Wasser mittels Spiritus von geeigneter Konzentration verdrängte. Die entwässerte Nitrozellulose wurde hierauf mit der jeweilig vorgesehenen alkoholischen Kampferlösung übergossen, gut gemischt und längere Zeit behufs gleichmäßiger Durchdringung bedeckt stehen gelassen.

Die alkoholfeuchte Nitrozellulosekampfermischung wurde hierauf so lange über heiße Walzen geführt, bis die angestrebte Gleichförmigkeit und Plastizität erreicht war. Durch diese Operation bezeichnet man gleichzeitig eine Verjagung des Alkohols während der Bildung einer homogenen, vollkommen gelatinisierten Masse. Da die Temperatur des zum Heizen der Walzen dienenden Dampfstromes 105° nicht überschritt, während der Dauer der Behandlung auch das noch vorhandene Lösungsmittel schützend wirkte und die von uns verwendete Nitrozellulose stabilisiert worden war, so lagen Bedenken hinsichtlich einer hierbei Platzgreifenden Zersetzung der Nitrozellulose kaum vor. Es ist aber nicht zu übersehen, daß Schädigungen der Nitrozellulose, mindesten im Hinblicke auf ihre Wärmebeständigkeit, recht wohl im Bereich der Möglichkeit liegen, sofern die Walzen mit Dampf von weit höherer Temperatur geheizt werden, oder Nitrozellulose ungenügender Stabilität zur Verwendung kommt. Ob in der Technik derartige Fälle hin und wieder eintreten, ohne daß sie als schädigende erkannt werden, läßt sich hier nicht übersehen.

Die gewalzten Platten werden in den Zelluloidfabriken nunmehr zu einem kompakten homogenen und luftfreien Blocke gepreßt, dessen äußeres Ansehen erkennen läßt, ob die gewünschte innige Vereinigung der Nitrozellulose mit dem Kampfer völlig erreicht ist. Man bedient sich hierzu der „Kochpresse“, in welcher die zusammengelegten Walzstreifen einem Preßdrucke von 100—200 Atmosphären auf den Quadratzentimeter unterworfen werden, während man gleichzeitig durch Anwendung

9) Soweit sie hier bekannt oder aus der Literatur zu entnehmen war.

hoher Temperatur die Masse weich und geschmeidig erhält. Wir haben auch hierbei mit Dampf von nicht über 105° gearbeitet unter Berücksichtigung des Umstandes, daß es sich immerhin um eine Temperaturhöhe handelt, die man nur sehr stabiler Nitrozellulose ohne erhebliche Schädigung zumuten darf.

Der Block wurde mittels Hobelmaschine in dünne Blätter von etwa 0,3 mm Stärke zerschnitten, die man ihrerseits von den noch vorhandenen Anteilen Alkohol nahezu völlig befreite durch anhaltendes Trocknen bei 40°. Eine Anzahl solcher Blätter kann man bekanntlich nach Belieben zu dickeren Platten vereinigen, indem man sie erwärmt und preßt.

Das so gewonnene Produkt entspricht dem Rohzelluloid des Handels.

Wir haben aus unseren Rohzelluloiden auf die übliche Art, durch abermaliges Pressen in Formen bei Temperaturen, die wir unter 100° hielten, kleine Gebrauchsgegenstände, wie Kämme, Becher, Schalen usw. hergestellt. In der Technik pflegt man für den gleichen Zweck Temperaturen von 120° und mehr in Anwendung zu bringen. Ein Bericht über die Fabrikation der Zelluloid-, Schirm- und Stockgriffe¹⁰⁾ spricht von einer Behandlung des Zelluloids mit direktem Dampf von 5—6 Atmosphären Spannung, entsprechend einer Temperatur von 150 bis 160°. Wir haben einige Versuche in der Richtung unternommen und das Folgende beobachtet:

Verschiedene Zelluloidproben des Handels wurden in einem Glasrohr der direkten Einwirkung von auf 150—160° erhitztem Dampf ausgesetzt. Einzelne Proben zersetzen sich, indem sie sich aufblähten und dann plötzlich abrauchten. Andere Proben hielten sich längere Zeit, eine Viertelstunde und länger, ohne irgend welche Zersetzungerscheinung, womit freilich nicht gesagt ist, daß nicht auch sie in ihrer Haltbarkeit geschädigt waren.

Überschaut man den hier geschilderten Fabrikationsgang von Zelluloid, und vergegenwärtigt sich gleichzeitig unsere noch lückenhafte Kenntnis von der Wärmebeständigkeit der in inniger Mischung mit Kampfer befindlichen Nitrozellulose, dann wird man zugeben geneigt sein, daß die Zelluloidfabrikation keineswegs als lediglich mechanischer Vorgang anzusehen ist, sondern, daß unter Umständen die Bedingungen zu gleichzeitigen chemischen Änderungen der Beschaffenheit des Produkts gegeben sind, deren Tragweite, zumal hinsichtlich der Lagerbeständigkeit des fertigen Zelluloids, man bei dem jetzigen Stand der Dinge nicht zu übersehen vermag.

Das Verhalten von Zelluloid gegenüber den bei der Lagerung in Betracht kommenden äußeren Einflüssen ist schon oft Gegenstand der Prüfung¹¹⁾ gewesen. Da aber, wie die Erfahrung gelehrt hat, über manche Punkte Zweifel herrschen, so schien es uns geboten, auch das anscheinend sicher Feststehende bei dieser Gelegenheit nachzuprüfen.

¹⁰⁾ Zelluloid-Industrie (Beilage zur Gummiztg.) 1901, 45.

¹¹⁾ Man vergleiche hierüber die umfangreiche Literatur, siehe z. B. Zelluloid-Industrie (Beilage zur Gummiztg.) 1900, 2.

2. Nachprüfung des Verhaltens von Zelluloid und Zelluloidwaren gegenüber den bei der Lagerung in Betracht kommenden Einflüssen.

a) Verhalten gegen Druck, Schlag und Stoß.

Zelluloid gilt als gegen Druck, Schlag und Stoß sehr unempfindlich. Wir konnten dies bestätigen, auch hinsichtlich solcher Zelluloide, welche sich als wenig wärmebeständig erwiesen haben¹²⁾. Es ist uns unter keinerlei Umständen gelungen, irgend ein Muster der vorliegenden Zelluloide durch eine heftige mechanische Inanspruchnahme zur Explosion oder auch nur zu einer Art Zersetzung zu bringen, wie sie in mehreren Fällen schon durch eine mäßige Wärmezufuhr erzielt werden konnte. Wir glauben hiernach, daß das Moment der etwaigen Empfindlichkeit von Zelluloid gegenüber mechanischen Einflüssen für die Frage der Feuergefährlichkeit außer Betracht bleiben kann.

Es dürfte nützlich sein, zu erfahren, mit welchen Mitteln die Unempfindlichkeit von Zelluloid gegenüber mechanischen Einwirkungen seitens der Zentralstelle festgestellt wurde. Wir bedienen uns hierzu des in der Technik der Explosivstoffe üblichen Fallhammerapparates. Als dessen wesentliche Bestandteile sind anzusehen ein stählerner Amboß und ein stählernes, senkrecht geführtes Fallgewicht, welches von beliebigen, genau messbaren Höhen auf die zu prüfende Substanz fallen gelassen werden kann. Ein Stückchen Zelluloid im Gewichte von 0,1 g wurde auf den Amboß gelegt, ein Stahlstempel mit ebener Fläche aufgesetzt, um den Schlag mit Sicherheit auf die untergelegte Substanz zu übertragen, und hierauf das Fallgewicht von 2 kg aus immer größeren Höhen fallen gelassen. Substanzen, welche diese Prüfung bei einer Fallhöhe von 2 m aushalten, ohne zu explodieren, sind erfahrungsgemäß auch allen sonst vorkommenden heftigen Stößen gegenüber unempfindlich.

b) Verhalten gegen elektrische Ströme und Funken.

Ebenso indifferent wie gegen mechanische Erschütterungen verhielten sich die uns vorliegenden Zelluloide gegen elektrische Ströme oder Funken. So mannigfaltig die Versuchsbedingungen, namentlich Intensität und Dauer der Einwirkung an Hand von Leydener Flaschen, Influenzmaschinen, Flüssigkeitswiderständen und dgl. Vorrichtungen abgeändert wurden (es wurden hierbei Zelluloidplatten von einigen Zehntelmillimetern Dicke durch die Funken durchschlagen), so wenig gelang es, Entzündungen oder auch nur oberflächliche Spuren von Brand, Zersetzung hervorzubringen. Zwischen gutem und schlechtem Zelluloid waren nach dieser Richtung hin keine Unterschiede erkennbar.

Gemäß den Angaben der Literatur können elektrische Ströme oder Funken höchstens eine Entzündung des Zelluloids herbeiführen; eine Explosion desselben durch solche Einflüsse erscheint aber so gut wie ausgeschlossen. Man kann zur Bekräftigung die Tatsache anführen, daß nicht bekannt geworden ist, daß Blitzschläge eine Explosion von gelatinicrem, rauchlosem Pulver herbeigeführt haben, und daß für Zelluloid eine noch größere Sicherheit besteht.

¹²⁾ Vgl. hierüber weiter unten Abschnitt 4, S. 19.

c) *Verhalten gegen Belichtung.*

Wir haben Zelluloidproben verschiedener Qualität und Färbung den Strahlen einer kleinen elektrischen Bogenlampe von etwa 250 Hefnerkerzen Lichtstärke etwa einen Monat hindurch, täglich 8 Stunden, ausgesetzt. Die Anordnung war so getroffen, daß das Licht eine Wasserschicht durchstreichen mußte, in welcher die Hauptmenge der gleichzeitig ausgestrahlten Wärme festgehalten wurde, derart, daß man den Einfluß der Belichtung selbst, ohne die durch die weiteren Versuche erkannte schädliche Wirkung der Erwärmung¹³⁾ beurteilen konnte. Unter diesen Umständen war eine Veränderung an den verschiedenen Zelluloiden nicht zu erkennen.

Auch im Freien, an der Sonne ausgesetzter Stelle, während des Sommers lagernde Proben verschiedener Haltbarkeit, veränderten sich nicht merklich.

Eine schädliche Wirkung des Lichtes auf Zelluloid nachzuweisen, scheint, soweit die Literatur diesen Gegenstand behandelt, überhaupt noch nicht gelungen zu sein.

d) *Verhalten gegen Erwärmung.*

Zelluloid an sich, sowohl Rohzelluloid wie Zelluloidwaren, erwies sich, wenn aus einwandfreien Materialien und sachgemäß hergestellt, als eine recht beständige Substanz gegenüber einer mäßigen äußeren Wärmezufuhr, wie solche in der Nachbarschaft von Ofen, Heizrohren, elektrischen Lampen und ähnlichen Wärmeherden in Frage kommen kann.

Gelegentlich dieser Untersuchung wurden wir aber auf die überraschend geringe Wärmebeständigkeit mancher Erzeugnisse der Industrie aufmerksam, und es mußte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß eine minderwertige Beschaffenheit — minderwertig im Sinne allzu geringer Wärmebeständigkeit — bei den in der letzten Zeit verhältnismäßig häufigen Bränden von Zelluloid und Zelluloidwaren die Hauptrolle spielen könnte, indem sie den Ausbruch eines Brandes begünstigt. Der Verdacht, daß hin und wieder die für Rohzelluloid verwendete Nitrozellulose von vornherein nicht den an die Haltbarkeit eines derartigen Grundstoffs zu stellenden Anforderungen genüge, oder daß bei der weiteren Verarbeitung des Rohzelluloids zu Gebrauchsgegenständen sie eine Schädigung erleide, vorzugsweise durch Anwendung zu hoher Temperaturen bei der Formgebung, war für den mit der Zelluloidfabrikation und den Eigenschaften der Nitrozellulose Vertrauten jedenfalls naheliegend. Es genügt an dieser Stelle, darauf hinzuweisen, daß unsere Vermutung in unerwartetem Umfange Bestätigung fand sowohl durch die Prüfung von Nitrozellulose und Rohzelluloid aus verschiedenen Zelluloidfabriken, wie namentlich von verarbeitetem Zelluloid in Gestalt von Kämmen, Haarspangen und dgl. Wir haben diesem Gegenstande der Wärmebeinflussung in stabilen Zelluloids in Abschnitt 4, S. 19, eine besondere Besprechung gewidmet.

e) *Verhalten bei Entzündung.*

Zelluloid ist, wie bekannt, leicht entzündlich an einem glühenden Körper oder wenn es von einer

Flamme erfaßt wird und brennt dann rasch weiter. Wir haben gefunden, daß die Brenngeschwindigkeit gleich dicker und breiter Streifen von gelatinierterem Pulver, Zelluloid und Papier im Verhältnis von 1 : 2 : 10 zueinander steht. Der Unterschied zwischen Brennmaterialien wie Holz oder Kohle und Zelluloid, welcher die größere Brenngeschwindigkeit des letzteren bedingt, drückt sich keineswegs in einer größeren Verbrennungswärme von Zelluloid aus. Die Verbrennungswärme von Zelluloid bei Überschuß von Luft, also vollständiger Verbrennung der Bestandteile zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff, ergab sich zu 3900—4600 Kalorien, war demnach nicht höher als die von Braunkohle (4000 Kalorien) oder Fichtenholz mit seinem natürlichen Feuchtigkeitsgehalt (4500 Kalorien). Dagegen mußte die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge im ersten Falle infolge der fünffach größeren Brenngeschwindigkeit um vieles größer sein. Hierbei wäre mit zu berücksichtigen, daß die Brenngeschwindigkeit des Zelluloids mit steigender Temperatur der Umgebung, wie solche bei einem großen Brande zu erwarten ist, sehr rasch anwächst, demgemäß die in einer gegebenen Zeit entwickelte Wärme und in weiterer Folge auch die Intensität der Flamme selbst. 5 g freiliegend brennendes Zelluloid vermochten einen 0,95 mm dicken Bleidraht zu schmelzen, nicht aber einen Messingdraht von 0,5 mm Stärke. Als aber eine Kiste mit 1 $\frac{1}{2}$ kg Zelluloidabfällen in Brand gesetzt wurde, gelang es sogar, Eisendraht von 0,27 mm Durchmesser zum Schmelzen zu bringen. Dagegen zeigte Platindraht von 0,1 mm Dicke keine Schmelzerscheinungen, woraus man den Schluß ziehen kann, daß die mitten in dem Brandherde herrschende Temperatur, wo die Drähte lagen, 1500° überstiegen, aber 1700° nicht erreicht haben kann. Die Hitzeentwicklung war demnach, in Anbetracht der nur wenige Sekunden umfassenden Dauer des Zelluloidbrandes, eine sehr bedeutende und die eines gewöhnlichen Holz- oder Braunkohlenfeuers von ähnlichem Umfange weit übertreffende.

In der Literatur wird mehrfach auf die Explosionsmöglichkeit von brennendem Zelluloid hingewiesen, namentlich wenn es sich um eine Feuersbrunst handelt, bei der große Mengen von Zelluloid beteiligt sind¹⁴⁾. Unsere diesbezüglichen Versuche konnten wir nur in verhältnismäßig bescheidenem Umfange anstellen. Zelluloidabfälle, in Massen von 1,1—3 kg, wurden in Papp- oder Holzkisten eingeschlossen und auf einem Holzstoße entzündet; sie verbrannten mit lebhaft großer Flamme, indessen regelmäßig ohne jede Verpuffungsscheinung. Auch als wir die gleichen Versuche in einem eisernen, verkeilten *P a p i n a n i s c h e n* Topfe wiederholten, wurde durch den Druck der entwickelten Gase zwar der Deckel des Topfes fortgerissen, aber der Topf selbst blieb unverletzt, und eine Explosion trat nicht ein.

Dagegen konnten wir die Mitteilung von *B e r t h e l o t* (a. a. O.) bestätigen, wonach unter sehr hohem Drucke (3000 Atm.) eingeschlossenes Zelluloid explosionsartig verbrennen könne. Als eine der uns vorliegenden Zelluloidproben in einer Bombe

¹³⁾ Vgl. weiter unten Abschnitt 4, S. 19.

¹⁴⁾ *B e r t h e l o t*, *Sur la force des matières explosives* 1883, II, 239.

bei einer Ladedichte $A = 0,4$ (nämlich je 6 g in 15 ccm) entzündet wurde, zerfiel sie plötzlich, wobei ein Explosionsdruck von 2970 Atm. gemessen wurde. Eine derartige Druckhöhe ist aber nur dann zu erwarten, wenn der Zersetzungsvorlauf explosiv wird¹⁵⁾.

Unter den Bedingungen der Praxis wird ein so hoher Druck nie vorhanden sein, selbst wenn man Zelluloid in festen, mit Blech ausgeschlagenen Kisten eingeschlossen hält. Der negative Ausfall der oben erwähnten Versuche, Zelluloid unter praktisch möglichen Bedingungen zur Explosion zu bringen, legte die Vermutung nahe, daß die bei Bränden von Zelluloid hin und wieder beobachteten Explosionswirkungen nicht auf eine unmittelbare Verbrennung des Zelluloids selbst zurückzuführen sind, sondern auf die Verbrennung seiner gasförmigen Zersetzungprodukte nach Mischung mit Luft. Weitere Versuche (vgl. Abschnitt 3) erstreckten sich daher zunächst auf die Ermittlung der Menge und Beschaffenheit der Gase oder Dämpfe, die von sich zersetzendem oder brennendem Zelluloid unter verschiedenen Versuchsbedingungen entwickelt werden, sowie auf die Feststellung, ob diese Zersetzungprodukte fähig sind, in Mischung mit Luft explosive Gemenge zu bilden.

Es ist auch bei uns die Erörterung angeregt worden, welches das zweckmäßigste Löschmittel im Falle eines Brandes von Zelluloidwaren sei. Bisher ist stets Wasser oder feuchter Sand empfohlen worden. Dieser Vorschlag erscheint als durchaus zweckmäßig. Es muß sich unseres Erachtens in erster Linie darum handeln, dem Brandherde schnell Wärme zu entziehen. In dieser Beziehung ist das Wasser jedem anderen Löschmittel vorzuziehen. Es besitzt außerdem den Vorteil, daß der gebildete Wasserdampf den Zutritt der Luft und somit die Bildung explosibler Gasgemenge erschweren wird. Löschbomben, welche Salze oder Salzlösungen enthalten, die also das brennende Zelluloid mit einer die Luft abhaltenden Schicht überdecken sollen, sind hier zwecklos.

3. Erörterung der Bedingungen, unter welchen Zelluloid zu Explosionen Veranlassung geben kann.

Bei der Bearbeitung von Zelluloid kann sich Staub bilden, welcher, im Gegensatz zu dem Verhalten desselben Materials in kompakten Stücken, durch kräftige elektrische Funken entzündet werden kann. Als wir solchen Staub mit Luft mischten, nahm die Verbrennungerscheinung den Charakter eines Explosionsvorganges an. An diese Versuch anknüpfend, haben wir uns die Frage vorgelegt, ob und unter welchen Bedingungen auch *l a g e r n d e s* Zelluloid, bei dem eine Staubbildung kaum in Betracht kommt, zur Explosion kommen könne.

Durch unmittelbare Verbrennung des Zelluloids selbst gelangten wir, wie oben bemerkt wurde, zu Explosionswirkungen nicht, wohl aber, als seine Zersetzungprodukte mit Luft gemischt und dann entzündet wurden.

¹⁵⁾ Unter Ladedichte A ist verstanden die auf räumliche Einheit des Verbrennungsraumes [in ccm] entfallende Menge Zelluloid [in g].

Die Zersetzungprodukte von Substanzen, welche, wie Zelluloid, Nitrozellulose enthalten, wechseln in ihrer Beschaffenheit mit den Bedingungen, unter welchen die Zersetzung stattgefunden hat. Man weiß aus analogen Untersuchungen über Nitrozelluloseschießpulver, daß namentlich der Druck, unter dem die Zersetzung stattfindet, von Einfluß ist, und zwar in dem Sinne, daß die chemische Umwandlung um so einfacheren Verhältnissen zustrebt, je höher der Druck war. Um für die Zersetzung von Zelluloid möglichst einfache Verhältnisse zu schaffen, haben wir uns an diese Erfahrung gehalten und zunächst die bei der Zersetzung von Zelluloid unter Einschluß in einem eisernen Gefäß gebildeten Zersetzungprodukte ermittelt. Verschiedenartige Zellulide wurden in einer Bombe bei ein und derselben Ladedichte (nämlich je 1 g in 15 ccm, $A = 0,067$), nach Evakuierung durch Vermittlung eines glühenden Drahtes zur Zersetzung gebracht, die entstandenen Gasgemenge analysiert und dabei gefunden, daß sie in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich voneinander abweichen.

Bestandteil	Zelluloid		
	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 6
Kohlensäure	14,4	14,0	20,9
Kohlenoxyd	47,1	46,0	41,0
Methan	14,2	17,1	17,6
Wasserstoff	19,8	17,9	13,4
Stickstoff	4,5	5,0	7,1

Bemerkenswert ist der hohe Gehalt dieser Gasgemenge an entzündlichen Bestandteilen (Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff), sowie giftigen Bestandteilen (Kohlenoxyd), und es schien geboten, diesen beiden Tatsachen weiter nachzugehen.

1 g Zelluloid wurde wiederum in einer geschlossenen Luftpumpe gemacht, eisernen Bombe von etwa 15 ccm innerem Volumen mittels elektrisch glühenden Drahtes entzündet. Als Produkte der Verbrennung wurden durch die Analyse, außer Wasser, 585 ccm (auf 0° und 760 mm Barometerstand reduziert) eines Gasgemisches ermittelt, welches folgende Zusammensetzung in Volumprozenten besaß:

Kohlensäure	14,8
Kohlenoxyd	45,7
Methan	19,4
Wasserstoff	10,5
Stickstoff	9,6

Dieses Gasgemisch war an sich nicht entzündlich, wohl aber nach Hinzutritt von Luft. Wurde 1 l davon mit 1,7 l Luft vermischt und ein elektrischer Funke durch die Mischung geschickt, so erfolgte Explosion. Es konnten noch bedeutend größere Mengen Luft hinzugefügt werden, ohne daß die Explosionsfähigkeit des Gemisches bei der Berührung mit einem Funken oder einer Flamme geringer wurde. Erst bei einem Mischungsverhältnis von 1 l Gas auf 8,1 l Luft erlosch die Explosionsfähigkeit des Gasgemisches. Es verhalten sich also die gasförmigen Zersetzungprodukte von Zelluloid hinsichtlich ihrer Explosionsfähigkeit ganz ebenso wie leichtflüchtige Dämpfe von Spiritus, Äther, Benzin

und dgl. Aber der Spielraum, innerhalb dessen explosionsfähige Luftmischungen möglich sind, ist bei Zelluloidgasen erheblich weiter gezogen und damit auch die Explosionsgefahr erhöht, wie aus folgender Übersicht erhell¹⁶⁾:

Art des Gases	Explosionsbereich, für den Prozentgehalt d. Mischung an brennbarem Gase
Kohlenoxyd	16,6—74,8
Wasserstoff	9,5—66,3
Z e l l u l o i d g a s e	9 —40
Methan	6,2—12,7
Alkohol	4,0—13,6
Äther	2,9 —7,5
Benzin	2,5 —4,8

Ähnliche Verhältnisse ergaben sich, als Zelluloid in derselben eisernen Bombe verbrannt wurde, ohne daß die Luft entfernt worden wäre. Die Zusammensetzung der Zersetzungprodukte von Zelluloid wurde auch in diesem Falle wesentlich durch die Höhe des Druckes, welcher bei der Verbrennung auftrat, bestimmt, weniger durch die in der Bombe vorhandene Luftmenge.

Der in der Bombe aufgetretene Druck mochte immerhin 100 kg pro ccm erreichen. Ein solcher Druck würde alle gewöhnlichen Gefäße sprengen, und man kann annehmen, daß er in der Regel bei Lagerung oder Versand von Zelluloid in Verpackung überhaupt nicht zustande kommen kann, indem der die Zelluloidwaren einschließende Behälter schon eher dem Drucke nachgibt. Unter diesen Umständen war es notwendig, die Zersetzung von Zelluloid auch bei geringeren Drucken bis hinunter zu gewöhnlichem Atmosphärendruck zu studieren.

Wurde Zelluloid unter einer Glasglocke, also bei beschränktem Luftzutritt und unter Atmosphärendruck verbrannt, dann beobachtete man außer den oben genannten Gasen auch noch die Bildung von salpetrigen Dämpfen, sowie von Blausäure¹⁷⁾. Mit Rücksicht auf die große Giftigkeit dieser Gase, zumal der Blausäure, haben wir uns bemüht, ihre Menge zu ermitteln. Verschiedene Muster Zelluloid lieferten, auf je 1 kg berechnet, zwischen 3,6 und 4,9 l Blausäure, demnach nur relativ kleine Mengen gegenüber dem beträchtlichen Quantum der ebenfalls giftigen salpetrigen Dämpfe, sowie des Kohlenoxyds. Die Zusammensetzung des Zelluloids läßt es als möglich erscheinen, daß die entwickelten Gase bis zu etwa 1/3 aus salpetrigen Dämpfen besteht. Tatsächlich gefunden wurden bei Verbrennung von Zelluloid im geschlossenen Gefäß bis zu 24% Stickstoffoxyde; doch schwankte der Gehalt an diesen Gasen außerordentlich stark mit den Verbrennungsbedingungen. In mehreren Fällen bei relativ geringer Ladedichte ($A = 0,067$), trat bei manchen Zelluloiden sogar in der Bombe Stickoxyd auf und zwar infolge unvollständiger Verbrennung des Zelluloids:

¹⁶⁾ Eitner, J. Gasbel. u. Wasserversorg. 45 (1902).

¹⁷⁾ Angaben über einen Cyangehalt von Explosionsgasen der Nitrozellulose finden sich: Guttman, Explosivstoffe 1895, 383.

Bestandteil	Zelluloid ¹⁸⁾	
	Nr. 9	Nr. 10
Kohlensäure	25,8	24,8
Kohlenoxyd	38,4	37,3
Methan	5,2	?
Wasserstoff	2,3	?
Stickstoffoxyde	23,7	18,8
Stickstoff	4,6	?

Die Verhältnisse, unter denen Zelluloid bei einem Brande in Zersetzung gerät, lassen sich in kleinem Maßstabe nicht genau wiederholen. Es ist indessen anzunehmen, daß die angeführten beiden Faktoren Druck und Luftzutritt, welche beide die Beschaffenheit der Zersetzungprodukte beeinflussen, bei Feuersbrünsten zwischen den bei unseren Versuchen gewählten Grenzen liegen werden. Der Druck, wie er sich in fest verschlossenen Behältern entwickeln könnte, dürfte wohl zwischen den Grenzen 1 und 100 Atm. zu suchen sein; die vorhandene Luftmenge wird häufig relativ geringer sein, als bei unseren Versuchen unter der Glocke zur Verfügung stand, zumal bei festgepacktem Zelluloid, aber wiederum größer als in der evakuierten Bombe. Für die Beschaffenheit der gasförmigen Zersetzungprodukte bei Zelluloidbränden wäre hieraus der Schluß zu ziehen, daß man es immer mit giftigen und infolge der unvermeidlichen Mischung mit Luft in der Regel mit explosiblen Gasgemengen zu tun haben wird. Man geht wohl nicht fehl mit der oben ausgesprochenen Annahme, daß die als Explosion von Zelluloid bezeichneten Vorkommnisse tatsächlich Explosionen der gasförmigen Zersetzungprodukte gewesen sind, welche Gelegenheit bekamen, durch Mischung mit Luft und Berührung mit brennenden Substanzen explosionsfähig zu werden.

Die Tatsache, daß die von brennendem Zelluloid entwickelten Gase nur bei Luftzutritt entzündlich und explosibel werden, läßt den Ausschluß von Luftzutritt als ein nach Möglichkeit zu erstrebendes Ziel bei ausgebrochenem Brande erscheinen. Freilich wird hierdurch nur die Explosionsgefahr eingeschränkt, aber nicht der Brand selbst, da die Zersetzung des Zelluloids auch ohne Luftzutritt auf Kosten der vorhandenen Nitrozellulose weiter gehen kann. Es handelt sich also auch darum, die brennende Masse selbst so weit abzukühlen, daß sie nicht weiter zu brennen vermag. Als erschwerendes Moment macht sich in dieser Hinsicht die oben erwähnte Intensität der von brennendem Zelluloid entwickelten Flamme geltend.

4. Versuche zur Frage der Wärmeständigkeit von Zelluloid und Zelluloidwaren.

Die geringe Widerstandsfähigkeit mancher Zellulide gegenüber höheren Temperaturen von etwa 100° und darüber unterliegt nach den diesseitigen Erfahrungen keinem Zweifel. Auch die Literatur gibt dafür zahlreiche Belege, deren Glaubwürdigkeit allerdings vielfach angezweifelt worden ist. Nach

¹⁸⁾ Bei diesem Versuche wurde eine Prüfung auf Blausäure wegen der geringen Gasmenge nicht durchgeführt.

im Laboratorium des österreichischen Finanzministeriums vorgenommenen Versuchen¹⁹⁾ erfolgte eine Zersetzung von Zelluloid, die zu schließlicher Verkohlung führte, bereits weit unter dem Siedepunkte des Wassers. Wurde ein Stückchen Zelluloid offen auf eine Glasröhre gelegt, durch die Wasserdampf von 100° geleitet wurde, so wurde es zuerst weich, dann entwickelten sich große Mengen von Gasen, und schließlich blieb eine schwammartige verkohlte Masse zurück. Eine Entflammung kam unter diesen Verhältnissen nicht vor. Wurde jedoch das Zelluloid in Papier eingewickelt, auf das Glasrohr gelegt, so entwickelte sich im Innern der Umhüllung eine so große Hitze, daß das Papier zu verkohlen anfing; dann brauchte nur ein etwas stärkerer Luftzug hinzutreten, um die Entflammung zu bewirken. Das in Papier eingewickelte Zelluloid kann sich also unter dem Einflusse der Wärme, beispielsweise einer Dampfheizung nicht nur zersetzen, sondern auch, etwa infolge des Luftzuges beim Öffnen eines Fensters, entzünden.

Über einen ähnlichen Versuch mit gleichem Erfolge berichtet Normann²⁰⁾. Ein Zelluloidkammbruchstück wurde in einen kleinen Ballen Wolle völlig eingehüllt, welcher außerdem die Kugel eines empfindlichen Thermometers barg. Unmittelbar neben dem Wollballen hing ein zweites Thermometer. Die ganze Versuchsanordnung befand sich in der Nähe eines geheizten Ofens, wobei selbstverständlich Vorkehrung getroffen war, daß nicht etwa Funken aus dem Ofen herausfliegen konnten. Als die plötzliche Entzündung des Zelluloids erfolgte, zeigte das freihängende Thermometer 40°, das in der Wolle neben dem Zelluloid steckende 100°. Innerhalb des Wollballens hatte demnach eine Ansammlung der strahlenden Wärme des Ofens stattgefunden, derart, daß die Temperatur auf mindestens 100°, wahrscheinlich aber noch darüber stieg.

Inwieweit die Qualität des Zelluloids das Ergebnis derartiger Versuche beeinflußt hat, läßt sich nicht mehr feststellen. Es ist aber anzunehmen, daß ein wenig haltbares Zelluloid eine Erwärmungsprobe nicht aushalten wird, die eisorgfältig gefertigtes noch aushält, und man wird sich daher nicht verwundern dürfen, wenn verschiedene Beobachter auch zu verschiedenen Schlußfolgerungen hinsichtlich des Verhaltens von Zelluloid bei höheren Temperaturen gelangen. So hat, nach Mitteilungen von Kehler²¹⁾ die deutsche Reichspost vor einigen Jahren Versuche über die Widerstandsfähigkeit von Zelluloid gegen Erwärmung gemacht, indem sie in eine Pappschachtel Zellulidgegenstände packte und diese einer solchen Wärme aussetzte, daß die Pappe schwarz wurde. Das in der Pappschachtel befindliche Zelluloid soll hierbei unversehrt geblieben sein. Gelegentlich des ersten Auftretens von Zelluloidwaren soll die englische Regierung ähnliche Prüfungen veranlaßt haben. Es wurden leicht feuerfängende Stoffe, wie Ballkleider, auf welche Zellu-

¹⁹⁾ Zelluloid-Industrie (Beilage zur Gummiztg.) 1904, 4.

²⁰⁾ Normann, Chem.-Ztg. 29, 203 (1905); vgl. auch Chem.-Ztg. 29, 85, 94, 127, 144, 165, 187, 188 (1905).

²¹⁾ Kehler, Chem.-Ztg. 29, 165 (1905).

loidknöpfe gelegt waren, vor einen offenen Kamin gelegt; obgleich nun der Kleiderstoff versengt wurde, blieb das Zelluloid unversehrt. Daß man die Gefahr der Zündung von Zelluloid vielfach für gering erachtet, lehrt schon der Umstand, daß Tabakpfeifen, Zigarrenspitzen, Zündholzschachteln, aus Zelluloid gefertigt, im Gebrauch stehen.

Auf die weitgehende Analogie zwischen Zelluloid und gelatinierter Nitrozellulosepulver hinsichtlich des Tatbestandes einer unzureichenden Wärmebeständigkeit wurde bereits aufmerksam gemacht. Allmähliche Zersetzung von nicht stabilem rauchlosem Pulver ist mehrfach in Magazinen und Munitionskammern beobachtet worden, namentlich in der ersten Zeit, als man die Bedingungen zur Fertigung stabiler Nitrozellulosen und sachgemäßer Behandlung des gelatinierten Materials noch nicht genügend kannte. Es scheint, als wenn auch die Zelluloidindustrie eine ähnliche Entwicklung wie die Industrie der gelatinierten Pulver durchmachen muß.

Als wir einen Teil der uns vorliegenden Zellulide hinsichtlich ihrer Wärmebeständigkeit prüften nach einer Methode (Anlage 1), welche sich für gelatinierte Nitrozellulosepulver bewährt hat, ergaben sich charakteristische Unterschiede, welche nicht auf die ungleiche physikalische Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung der aus verschiedenen Bezugsquellen stammenden Zellulide zurückzuführen sind, sondern durch eine ungleiche Widerstandsfähigkeit der darin enthaltenen Nitrozellulose gegenüber dem zersetzenden Einflusse der Wärme erklärt werden müssen. Die Resultate (Anlage 2) lassen drei deutlich voneinander sich abhebende Gruppen erkennen:

Gruppe 1 umfaßt Zellulide, welche bei dem Erwärmungsversuche schon nach wenigen Minuten abbrannten.

Gruppe 2 betrifft Zellulide, welche die Erwärmung tagelang aushielten, ohne überhaupt abzubrennen, aber im übrigen Gewichtsverluste von einer Höhe erlitten, wie sie nur bei unstabiler gelatinierter Nitrozellulose gefunden wird.

In Gruppe 3 sind diejenigen Zelluloidmuster zusammengefaßt, welche die andauernde Erwärmung ohne abzubrennen und ohne ungewöhnlichen Gewichtsverlust aushielten.

Ein Teil dieser Zellulide (Untergruppe 3b) verhielt sich besonders befriedigend; die gleichmäßig, nur schwach ansteigenden Zersetzungskurven (Anlage 2) sind typisch für gelatinierte Pulver von guter Stabilität. Man wird kaum fehlgehen, wenn man derartige Zellulide bezüglich ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber dem zersetzenden Einflusse hoher Wärmegrade als einwandfrei bezeichnet.

Der andere Teil dieser Zellulide (Untergruppe 3a) verhielt sich nicht ganz so günstig, indem die Geschwindigkeit, mit welcher die Zersetzung bei der anhaltenden Erwärmung fortschritt, keine gleichförmige blieb — wie bei der vorgenannten Untergruppe —, sondern von einem gewissen Zeitpunkte ab eine Steigerung erfuhr.

Auch unter den gelatinierten Pulvern gewahrt man eine ganz analoge Verschiedenheit. Durch die letztgenannte Art des Zersetzungsvorlaufes ist eine Sorte von Pulvern gekennzeichnet, welche eine langandauernde Lagerung bei normalen Temperaturen

ohne erhebliche Änderung vertragen. Wurden solche Pulver höheren Temperaturen ausgesetzt, wie dies z. B. in den Tropen unvermeidlich ist, dann beobachtete man Selbstzersetzungen. Es ist zweifelhaft, wie sich Zelluloid unter analogen Verhältnissen bewähren würde. Erwägt man indessen den hohen Gehalt des Zelluloids an Kampfer, der dem Pulver fast völlig fehlt und seine Bedeutung als stabilisierende Substanz für Nitrozellulose, so kommt man zu dem Schlusse, daß für die Verhältnisse der Praxis wahrscheinlich auch diese zweite Untergruppe von Zelluloiden noch hinreichende Beständigkeit gegen die Folgen einer etwaigen ausnahmsweise hohen Erwärmung besitzen dürfte.

Was bis jetzt gewonnen ist, ist demnach eine Auslese unter einer Reihe von Zelluloiden, die äußerlich keine erkennbaren Merkmale hinsichtlich ungleicher Wärmebeständigkeit — und in diesem Sinne ungleicher Qualität — erkennen ließen. Es hat sich gezeigt, daß der Begriff Zelluloid nicht eine bestimmt definierte einheitliche Ware umfaßt, sondern Produkte, die sich gegenüber Beeinflussungen, wie starke Erwärmung, sehr verschieden verhalten können. In dieser Beziehung haben die tatsächlich beobachteten Unterschiede in den Ergebnissen das bei näherer Kenntnis des Materials zu Erwartende bestätigt. Dies Resultat bedurfte der Nachprüfung, womöglich auf einem Wege, der es gestattet, Zelluloide guter Qualität von solchen schlechter Qualität rasch zu unterscheiden, wobei der Begriff der Qualität bezogen wird auf die ungleiche Neigung, sich bei vorübergehender Erhitzung so zu verändern, daß dadurch die Umgebung in Gefahr geraten kann.

Daß die oben getroffene Auslese unter äußerlich nicht unterscheidbaren Zelluloiden keine zufällige oder willkürliche war, wurde durch Anwendung einer zweiten, in der Pulverindustrie weit verbreiteten Prüfungsmethode erwiesen, indem diese fast genau die gleiche Gruppierung unter den vorliegenden Zelluloidmustern ergab. Diese zweite Methode der Prüfung von Zelluloid auf Wärmebeständigkeit ist in Anlage 3 beschrieben (Verpuffungsprobe).

Die oben erwähnten Gruppen 1 und 2 zeigen nach dieser Methode einen Verpuffungspunkt von 120—150°, die Zelluloide der Gruppe 3 einen solchen von etwa 170—180°. In Anlage 4 sind die Verpuffungstemperaturen von 23 untersuchten Mustern Zelluloid so eingetragen, daß man die Verschiedenheit mit einem Blicke übersehen kann.

Um zu erkennen, ob die hier nachgewiesenen Unterschiede in der Wärmebeständigkeit für die praktischen Verhältnisse der Lagerung und Aufbewahrung von Zelluloid von Bedeutung sind, wurde eine dritte Versuchsanordnung gewählt, die sich von der vorbesprochenen „Verpuffungsprobe“ hauptsächlich dadurch unterscheidet, daß sie auch den Einfluß strahlender Wärme berücksichtigt. Gerade die strahlende Wärme, wie solche von Beleuchtungskörpern, Heizöfen und dgl. ausgeht, kann selbst eine ungleiche Wirkung ausüben, je nachdem sie auf hellfarbige oder dunkle Körper trifft.

In einer umgekehrten, abgedeckten Glasglocke befindet sich eine gewöhnliche elektrische Glühlampe (von 35 Kerzen Stärke), und um diese herum in einem Abstande von mehreren Zentimetern kranzförmig auf dunklem Zeugstoffe die zu prüfenden

Zelluloiden in je einem kleinen Stückchen von wenigen Zentigrammen Gewicht. Man beobachtet die innerhalb einer Stunde auftretenden Erscheinungen, insbesondere, ob das Zelluloid plötzlich aabraucht unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, oder ob es sich nur aufbläht ohne eine derartige weitere Veränderung. Zweckmäßig stellt man diese Probe mit einem und demselben Zelluloid mehrmals an, da sich gezeigt hat, daß schon an einem und demselben Zelluloidstücke sehr erhebliche Verschiedenheiten auftreten können — ein Umstand, der mit der eigenartigen Fabrikation dicker Zelluloidstücke, z. B. durch Zusammenpressen von mehreren dünnen Platten von vielleicht ungleicher Wärmebeständigkeit zusammenhängt.

Die Qualitätsverschiedenheiten, welche an Hand vorstehender Prüfungsmethode mit den vorliegenden Zelluloiden festgestellt wurden, sind sehr erhebliche und entsprechen im allgemeinen den bereits durch die zuerst angeführten Verfahren der Untersuchung ermittelten. Eine Reihe von Zelluloiden rauchten bereits nach 3—7 Minuten der Bestrahlung ab unter Hinterlassung einer sehr lockeren Kohle; Flammen wurden dabei nicht beobachtet. Ein Muster Zelluloid, welches einer Brandstätte (in der Greifswalderstraße, Berlin) entnommen war, welches wahrscheinlich schon unter der Hitze der Flammen gelitten hatte, rauchte nach etwa 20 Minuten ab. Die übrigen Muster hielten die Probe 1 Stunde und mehr ohne abzurauchen aus.

Die Rohzelluloiden aus den Fabriken (Platten, Stangen, Blätter usw.) erwiesen sich im allgemeinen als von besserer Beständigkeit, während die dem Kleinhandel entnommenen Zelluloidwaren (Kämme, Haarspangen) mehrfach ungenügende Wärmebeständigkeit besaßen. Von allen hier eingegangenen Zelluloidmustern zeigten die uns vorliegenden Kämme die größte Empfindlichkeit gegen Erwärmung, eine Beobachtung, welche mit den in der Literatur wiederholt berichteten Zersetzung von im Haar steckenden Kämmen im Einklange steht.

An einem schildpattartig gefärbten Kämme waren die hellen Partien wärmebeständig, die dunklen dagegen leicht zerstzlich. Diese Zelluloidware enthielt offenbar nebeneinander Materialien ungleicher Herkunft (z. B. auch Zelluloidabfälle).

Als die nachbenannten, sämtlich durch mehr oder minder große Feuergefährlichkeit ausgezeichneten Substanzen :

Zelluloid, und zwar ein nicht wärmebeständiges, dem Handel entnommenes Erzeugnis, Schießbaumwolle, gelatiniertes Nitrozellulosepulver, Schwarzpulver, Streichholzköpfe (schwedische)

gleichzeitig unter genau gleichen Bedingungen der oben erwähnten Erwärmungsprobe unter einer Glühlampe unterzogen wurden, ging das Zelluloid allein in Rauch auf. Alle übrigen Substanzen, wie insbesondere auch ein ausgewähltes, ebenfalls dem Handel entnommenes Zelluloid von guter Haltbarkeit, bestanden diese Prüfung ohne merkliche Veränderung.

Einen gewissen Anhalt zur Beurteilung der Wärmebeständigkeit von Zelluloid und der daraus gefertigten Gebrauchsgegenstände scheint die Verpuffungsprobe (Anlage 3) zu geben, und wir möchten

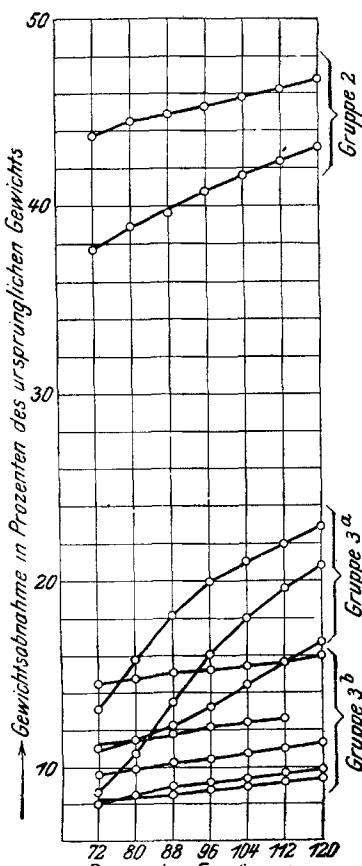
daher ihre Verwendung als Kontrollprobe für die Wärmebeständigkeit von Zelluloid zur Erwägung stellen, namentlich da sie leicht ausführbar ist und hinreichend genau präzisiert werden kann. Soweit unsere bisherigen Erfahrungen mit Zelluloid ein Urteil zulassen, ist es wohl möglich, Grenzwerte zu bestimmen, welche ein genügend haltbares Zelluloid von einem nicht haltbaren trennen, so daß was unterhalb der Grenze liegt, als bedenklich für die Lagerung und Aufbewahrung unter den Verhältnissen der Praxis bezeichnet werden müßte. Als Grenzwert in der Verpuffungstemperatur für noch hinreichend

wärmebeständige Zelluloidwaren kann vielleicht die Temperatur 160° gelten; doch sollte eine

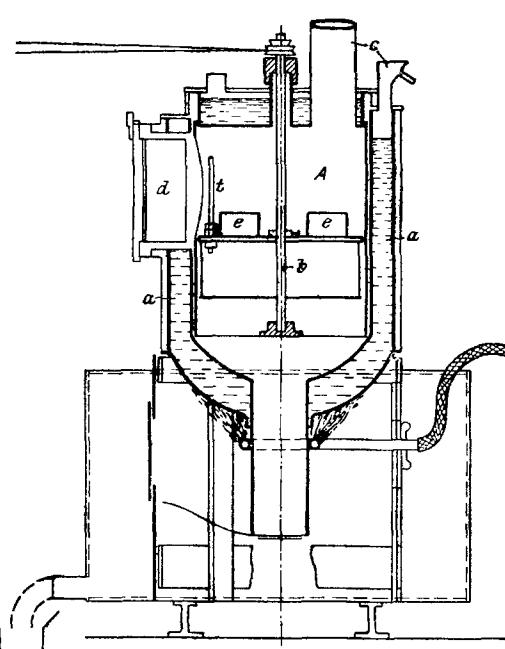
solche Festsetzung durch umfangreicheres Material, als das uns bis jetzt vorliegende, gestützt werden.

III. Zusammenfassung.

Zelluloid guter Beschaffenheit ist eine relativ recht unempfindliche Substanz. Außerdurch Flamme ist es nur schwer zur Entzündung zu bringen. Stoß, Schlag, Reibung, elektrische Funken, Erwärmung auf 100° und darüber zünden weder, noch können solche Einwirkungen Explosionen hervorrufen. Bedenken sind gerechtfertigt gegenüber Zelluloiden mangelhafter Beschaf-



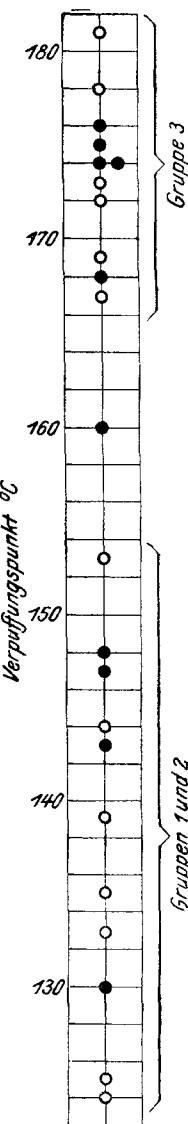
Anlage 2.



Zu Anlage 1.

fenheit. Solche können schon bei Temperaturen, wie sie in geheizten Räumen bei ungünstiger Aufbewahrung in der Nähe der Heizquelle usw. sich finden, zur Zersetzung kommen. Solche minderwertige Zellulide erkennt man am relativ niedrig gelegenen Verpuffungspunkt.

Die Verbrennung entzündeter Zellulide vollzieht sich ohne Explosion.



Zu beachten ist aber, daß:

1. Zelluloidstaub, wie er wohl bei Bearbeitung des Zelluloids auftreten kann, bei der Entzündung Veranlassung zu einer Explosion geben kann und daß,
2. das bei der Verbrennung oder beim Abbrennen von Zelluloid sich bildende Gasgemenge bei Zutritt von Luft eine explosionsfähige Gasmischung liefern kann.

Die bei der Zersetzung von Zelluloid oder der Verbrennung bei ungenügendem Luftzutritt sich bildenden Gase können infolge eines Gehaltes an Stickstoffoxyd, Kohlenoxyd oder auch Blausäure giftig wirken, eine Tatsache, die zumal auch bei Löscharbeiten im Auge behalten werden sollte.

An der Durchführung dieser Untersuchung waren in dankenswerter Weise beteiligt die Herren Dr. Brunswig und Dr. Thieme.

Anlage 1.

Die zu den Versuchen benutzte Apparatur besteht in einem doppelwandigen Thermostaten, wie er durch die Skizze veranschaulicht wird. Der Zwischenraum *a* ist mit Maschinenöl gefüllt (man könnte

Erläuterung d. Zeichen:
 ● Zelluloid in Platten, Stangen usw.
 ○ Zelluloid verarbeit. zu Kämmen, Puppen usw.

Anlage 4.

statt dessen eine konstant siedende Flüssigkeit, etwa Wasser und Glycerin, verwenden), dessen Temperatur durch einen Gasbrenner mit Thermoregulator auf konstanter Höhe gehalten wird, die zweckmäßig durch ein in den Innenraum durch den Deckel des Thermostaten eingeführtes Thermometer dauernd kontrolliert werden kann. Auch der Deckel ist doppelwandig und mit Maschinenöl gefüllt. In dem Innenraum A ist ein drehbares Gestell b zur Aufnahme der Zelluloidproben e sowie eines kurzen Thermometers t angebracht. Infolge der Umdrehung des Gestells — 20 bis 25 Touren in der Minute mittels Schnurscheibe und mechanischen Antriebes — findet in dem Innenraum A ein lebhafter Luftwechsel statt, der überdies von einem auf dem Deckel aufgesetzten Schornstein c gefördert wird. Zum Zwecke bequemer Einführung und Entnahme der Zelluloidproben befindet sich an der Seite des Thermostaten ein SchauLoch d, an dem auch die Umdrehung des Gestells sowie die Temperatur des Zelluloids beobachtet werden kann. Von dem zu untersuchenden Zelluloid wurden passend zerkleinerte Proben zunächst 3×24 Stunden, also 72 Stunden ununterbrochen auf 110° in dem angegebenen Apparat erhitzt. Hierauf wurde nach je 8stündiger Erhitzung der weitere Gewichtsverlust festgestellt.

Anlage 3.

Verpuffungsprobe für Zelluloid.

0,1 g Zelluloid, in kleinen Stückchen, wird in einem starkwandigen, leicht verkorkten Reagensglas in ein zuvor auf genau 100° erhitztes Ölbad gebracht. Mittels eines auf- und abbewegten Rührers wird die Temperatur des Bades gleichförmig gehalten. Man erhitzt langsam und regelmäßig derart weiter, daß die Temperatur um 5° pro Minute steigt, und setzt dies so lange fort, bis Verpuffung der Probe erfolgt. Dann notiert man die Temperatur.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht, bei welchem Kupferzellulose als Oxydträger verwandt wird.

Von Direktor W. BRUNO-Berlin¹⁾.

(Eingeg. den 16.7. 1906.)

Der Glühkörper für Gasglühlicht, meine Herren, besteht bekanntlich aus den sogenannten Leuchterden, den Thor- und Ceroxyden, deren Träger ursprünglich ein Baumwollfaden war.

Neben der Baumwolle wird seit einigen Jahren auch die Ramiégaser, auch Chinagras genannt, als Oxydträger benutzt.

Die Fabrikation der Glühkörper geht in der Weise vor sich, daß der Faden zu einem Schlauch verstrickt wird, der Schlauch wird mit den Lösungen der Leuchterden imprägniert, d. h. getränkt, und

1) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg, am 8./6. 1906.

nach dem Trocknen in kurze, etwa 20 cm lange Stücke geschnitten. Mittels einer Bunsenflamme wird sodann die Baumwolle herausgebrannt, und in der Glühhitze verwandeln sich die Leuchtsalze in Oxyde. Nach einer kurzen Behandlung auf der Preßgasflamme zum Zwecke des Formens und Härtens ist der Glühkörper fertig.

Einen anderen Oxydträger als Baumwolle und Ramiégarn kennt die Industrie bisher nicht.

Man hat versucht, andere Stoffe, wie Seide, Hanf, Jute usw. als Oxydträger nutzbar zu machen, indessen ohne Erfolg.

Sodann beschäftigte man sich damit, künstliche Fäden zu verwenden. Diese aber lassen sich gar nicht oder nur sehr mangelhaft imprägnieren; sie haben nicht das Aufsaugungsvermögen des Baumwoll- und Ramiégadens. So war man gezwungen, die Imprägnierung dieser Fäden in anderer Weise vorzunehmen, und zwar, indem man die Lösungen der Leuchtsalze bereits der viskosen Masse zusetzte, aus welcher die Fäden nachher gepreßt werden, so daß der künstliche Faden beim Verspinnen bereits fix und fertig imprägniert war. Die wichtigsten Patente hierüber sind die von Dr. Knöller und Plaissetty. Die nach diesem Verfahren hergestellten Glühkörper waren — wenigstens nach dem damaligen Stande der Technik — recht gut. Daß das Verfahren indessen in der Praxis keine weitere Verbreitung fand, dürfte seine Ursache darin haben, daß es etwas umständlich und kostspielig war.

Das Ausgangsprodukt des Thoroxyds bei der Fabrikation von Glühkörpern war bisher immer das Thoriumnitrat. Eine andere Thorverbindung wandte man nie an.

Das Thoriumnitrat besitzt gegenüber anderen Thorverbindungen ein außerordentlich großes Blähungsvermögen. Legt man ein Stückchen Thoriumnitrat in der Größe einer Erbse in eine nicht allzu große Platinschale — eine Schale von vielleicht 20 ccm Inhalt, — so bläht sich in der Glühhitze das Nitrat beim Übergang in das Oxyd schaumartig auf, und zwar so stark, daß es weit über den Rand der Platinschale hinaustritt. Diese Eigenschaft des Thoriumnitrats gilt bis heute noch als Prüfstein der Qualität. Man geht von dem Gedanken aus, daß ein Thoriumnitrat, welches in der Glühhitze ein sehr großes Blähungsvermögen hat, als Glühkörper nicht sintern wird.

Das Sintern — Einschrumpfen — des Glühkörpers während des Brennens ist bekanntlich eine höchst unangenehme Beigabe zu diesem Artikel.

Das Nitrotoxyd ist ein lockeres Pulver, das sich mehlartig auf der Hand verreiben läßt. —

Jetzt ist es gelungen, einen künstlichen Faden herzustellen, der sich ebenso gut wie das Baumwoll- und Ramiégarn imprägnieren läßt, nämlich die Kupferzellulose, indessen verträgt sich dieses Material nicht mit dem Thoriumnitrat.

Ein mit Thoriumnitratlösung imprägnierter Kupferzelluloseglühkörper nimmt zwar die Lösung sehr prompt auf, beim Veraschen aber trennt sich der Oxydträger sofort von den Oxyden, und das Ganze zerfällt in Staub. Man muß daher ein anderes Ausgangsmaterial als Nitrat verwenden, und zwar das Hydroxyd.

Das Thoriumhydroxyd ist ein Zwischenprodukt bei der Thoriumfabrikation. Es entsteht, indem