

Über die flammenlose Zersetzung des Celluloids.

I. Mitteilung.

Von ALFRED PANZER.

(Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der K. K. technischen Hochschule in Wien.)

Eingeg. 17.7. 1909.

Es ist die Tatsache oft bemerkt worden, daß bei Celluloidbränden häufig äußerst heftige Explosionen auftreten.

Will¹⁾ führt hierzu in seiner Abhandlung: „Untersuchungen über Celluloid“ einige Beispiele an.

„Während des Brandes in den Kleyer'schen Adler-Fahrradwerken in Frankfurt 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 Celluloid plötzlich massenhaft Dämpfe und Gase entstanden seien, welche sich in dem geschlossenen Raume mit der darin enthaltenen Luft vermischten, wodurch ein explosives Gemenge entstand, welches, durch irgendeine Ursache entzündet, ähnlich wie bei einer Leuchtgasexplosion explodierte. Hierher gehört auch das Vorkommnis in Paris im Februar des Jahres 1904. Diesem Celluloidbrande ging eine Explosion voraus, welche auf die Entwicklung von Dämpfen aus frischem Celluloid zurückgeführt wird.“

Eine teilweise Erklärung für diese Explosionen bietet sich in dem eigentümlichen Verhalten des Celluloids.

Zündet man eine Celluloidstange an, so daß sie mit lebhafter Flamme brennt, und bläst man dann diese aus, so zeigt sich, daß trotzdem die Zersetzung des Celluloids unter der Bildung von unangenehm riechenden und leicht entzündbaren Dämpfen weiter fortschreitet. Diese Zersetzung hört auch dann nicht auf, wenn die Stange in Kohlensäure oder Wasserdampf gebracht wird. Der Vorgang ist daher unabhängig von dem Sauerstoff der Atmosphäre — also eine innere Verbrennung.

Da das Celluloid aus einer stark exothermen Verbindung — der nitrirten Cellulose — und einem destillierbaren und bei der Zersetzung endothermen Körper — dem Campher — hergestellt wird, ist die erstere ohne Zweifel das Material, welches die zum Fortschreiten dieser Reaktion notwendige Wärme liefert. Über die Rolle, welche dabei der Campher spielt, gibt uns der ausgeführte Versuch aber noch gar keinen Aufschluß.

Wie schon erwähnt wurde, sind die sich bildenden Dämpfe leicht brennbar. Sie müssen daher, mit Luft im richtigen Verhältnisse gemischt, ein explosibles Gemenge geben. Es ist naheliegend, daß die geschilderte flammenlose Zersetzung demnach die indirekte Ursache der bei den Celluloidbränden auftretenden Gasexplosionen ist.

Über den in Rede stehenden Vorgang finden sich in der Literatur nur sehr wenige Angaben.

Will²⁾ verbrannte je 1 g Celluloid in einer luftleer gemachten eisernen Bombe von 15 cm innerem Volumen durch Vermittlung eines durch den elektrischen Strom glühend gemachten Drahtes und fand für das dabei entstandene Gas folgende Zusammensetzung in Volumprozenten:

	Celluloid			
	Nr. (3)	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 6
Kohlensäure	14,8	14,4	14,0	20,9
Kohlenoxyd	45,7	47,1	46,0	41,0
Methan	19,4	14,2	17,1	17,6
Wasserstoff	10,5	19,8	17,9	13,4
Stickstoff	9,6	4,5	5,0	7,1

Als Volumen der Verbrennungsprodukte wurden bei der Probe Nr. 0 = 585 ccm (auf 0° und 760 mm Barometerstand reduziert) gefunden.

Der Explosionsbereich dieser Gase wurde bei Mischung mit Luft mit 9—40% ermittelt.

Weiters wurde in derselben Abhandlung angegeben: „Der in der Bombe auftretende Druck mochte immerhin 100 kg pro qcm erreichen.“

Es ist einleuchtend, daß ein solcher Druck bei einem Brande nie entstehen kann, weiters aber auch, daß in der Bombe die Zersetzung der angewandten geringen Menge des Celluloids nicht durch die bei dem exothermen Prozeß frei werdende Wärme allein, sondern auch hauptsächlich unter dem Einflusse der durch den Glühdraht zugeführten Wärme zustande kam. Im Laufe dieser Abhandlung wird übrigens auf diese Resultate nochmals hingewiesen werden.

Will versuchte auch, das Celluloid unter Atmosphärendruck zu zersetzen, und gibt darüber nachstehende Angaben: „Es wurde Celluloid unter einer Glasglocke, also bei beschränktem Luftzutritt, und unter Atmosphärendruck verbrannt. Man konnte dann außer den oben genannten Gasen auch noch die Bildung von salpetrigen Dämpfen, sowie von Blausäure beobachten. In mehreren Fällen trat bei manchen Celluloiden in der evakuierten Bombe sogar Stickoxyd auf.“

Die zweite sehr bemerkenswerte Literaturangabe ist das englische Patent Nr. 10 819 A. D. 1905 von E. Garbin, G. Gerard und C. Gerard in Genua. Es wird darin angegeben, daß beim Destillieren von Celluloidabfällen der Campher, dann N₂O₄ und etwas Salpetersäure mit andern Gasen gemischt abdestilliert.

Sonst konnte keine exakte Angabe über diese Zersetzung gefunden werden.

Da die in diesen beiden Abhandlungen beschriebenen Produkte so stark voneinander verschieden sind, so erschien es von Interesse, sich mit ihnen zu beschäftigen.

Zersetzungserscheinungen.

Es ist bekannt, daß dieselbe nitrirte Cellulose, je nach den äußeren Verhältnissen, unter welchen

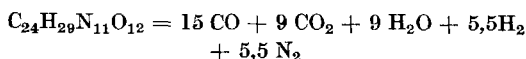
²⁾ Loc. cit. S. 1.

¹⁾ W. Will, Untersuchungen über Celluloid, diese Z. 19, 1378 (1906).

³⁾ In der Originalabhandlung findet sich diese Probe ohne Bezeichnung vor.

die Zersetzung stattfindet, sehr verschiedene Produkte liefert.

F. Heise⁴⁾ gibt für die 11fach nitrierte Schießwolle an, daß die normale Explosionszersetzung, also unter beträchtlichem Gasdruck, nach der Reaktionsgleichung



stattfindet.

Bei der Verbrennung im Vakuum lieferte Schießbaumwolle schon wesentlich andere Produkte. Es fanden unter diesen Umständen Hecker und Schmidt (I.) und Teschenmacher und Perret (II.)⁵⁾ die nachstehende Zusammensetzung der gebildeten Gase.

	I.	II.
	Gew. proz.	Gew. proz.
Stickoxyd	15,35	18,08
Kohlenoxyd	37,91	19,02
Kohlensäure	13,32	7,63
Wasserdampf	24,76	47,66
Stickstoff	4,03	3,82
Cyan	—	3,79
ölbildendes Gas	4,63	—
	100,00	100,00

Ein anderer dem Praktiker sehr wohl bekannter Zersetzungs Vorgang der Schießbaumwolle findet beim „Auskochen“ der Sprengschüsse statt. Die auskochenden Schüsse unterscheiden sich von den explodierenden nicht nur durch die fehlende Sprengwirkung und die Reaktionsdauer, sondern auch durch die Art der Zersetzung des Sprengstoffes. Während bei der Explosion die Gase farblos sind, bemerkt man bei allen auskochenden Sprengschüssen, daß aus dem Bohrloche große Mengen eines gelbroten Qualmes hervorbrodeln, die sich schon durch ihr Aussehen als höhere Oxyde des Stickstoffs kennzeichnen.

Die Erklärung für den Zusammenhang dieser verschiedenen Zersetzungen untereinander wurde von F. Heise in dem erwähnten Werke dadurch gegeben, daß er annahm, daß beim Sprengschusse unter dem Druck der Explosion und bei der erhöhten Temperatur das Stickoxyd reduziert wird, so daß sich als Endprodukte Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser unter Ausscheidung von Stickstoff bilden.

Die beim Auskochen stattfindende Zersetzung der nitrierten Cellulose dürfte der des Celluloids bei der flammenlosen Verbrennung am ähnlichsten sein. Hier wie dort verläuft die Reaktion langsam, bei niedriger Temperatur und unter Atmosphärendruck.

Zur Charakteristik der Zersetzungsprodukte des Celluloids wurden einige Versuche ausgeführt.

Versuch I. In einem zylindrischen Blechgefäße, welches nur oben eine kleine Öffnung hatte, sonst aber luftdicht verschlossen war, wurden 1 kg Celluloidspäne der flammenlosen Zersetzung unterworfen. Die entwickelten Gase waren dadurch ge-

zwungen, mit einer großen Ausströmungsgeschwindigkeit bei dieser Öffnung zu entweichen. Die Gase waren kurz nach dem Verlassen des Gefäßes vollständig durchsichtig und farblos, verwandelten sich aber sehr bald in einen undurchsichtigen weißen Qualm, welcher starken Geruch nach Campher besaß und die Augenschleimhäute reizte. Ein in einiger Entfernung von der Öffnung dem Gasstrom entgegen gehaltenes Blatt Papier beschlug sich mit einem braunen, teerigen Körper. Als Rückstand der Vergasung blieb in dem Blechgefäße schwarze Kohle, welche bei Luftzutritt sofort zu verglimmen begann (pyrophore Kohle). Eine Temperaturmessung der Gase, welche Herr Privatdozent Dr. F. Böck mit einem Eisen-Konstantenelemente an der Ausströmungsöffnung vornahm, ergab die Temperatur von 482°.

Zum Nachweis, daß in den gasförmigen Zersetzungsprodukten kondensierbare Substanzen enthalten sind, wurde der folgende einfache Versuch ausgeführt.

Versuch II. Eine in flammenloser Zersetzung befindliche, ca. 30 cm lange Celluloidstange wurde in eine mit Kohlensäure gefüllte, offene, große Flasche hineingehalten. Die Flasche füllte sich bald mit dem beim vorigen Versuch erwähnten weißen Qualm. Sobald dieser bei dem Halse entwich, das Gefäß also vollständig mit den Celluloidgasen gefüllt war, wurde die Stange herausgenommen und die Flasche ruhig stehen gelassen. Der Qualm setzte sich langsam zu Boden, und darüber schichtete sich eine erst hellgelbe und nach und nach immer dunkler braunrot werdende durchsichtige Gaszone. Am Boden bildete sich endlich eine ölige, fortwährend Gasblasen entwickelnde Flüssigkeit. In das nunmehr in der Flasche befindliche Gas wurde eine brennende Kerze hineingehalten. Die Kerze konnte weder das Gas entzünden, noch konnte sie darin weiterbrennen.

Aus diesen beiden Versuchen ist außer einigen anderen Eigentümlichkeiten zu ersehen, daß sich bei der flammenlosen Zersetzung des Celluloids 1. Gase, 2. destillierbare flüssige Produkte und 3. ein kohligter Rückstand bilden.

Die gasförmigen Produkte.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile dieser Produkte wurde dadurch versucht, daß das Celluloid in einer Retorte der flammenlosen Zersetzung unterworfen, die gebildeten Dämpfe durch einen Liebig'schen Kühler abgekühlt und die Gase so von den flüssigen Bestandteilen gereinigt wurden. Es gelang aber nicht, selbst durch zwei hintereinander geschaltete Kühler, die Gase von dem weißen Qualm vollständig zu befreien. Daher wurde von dieser Methode Abstand genommen.

Zur Bestimmung des Volumens der gasförmigen Körper wurden 40 g farbloses Celluloid in papierdünnen Blättern (Filmcelluloid) in eine weite Epruvette gebracht, welche mit einem durchbohrten Korkstopfen und einer kurzen S-förmig gebogenen weiten Glasröhre zur Ableitung der Dämpfe versehen war. Durch den Stopfen gingen außerdem zwei elektrische Leitungsdrähte, mit welchen eine Platinspirale zum Glühen gebracht werden konnte. Diese war so gelagert, daß sie eben mit der Ober-

⁴⁾ F. Heise, Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse 1904, 11.

⁵⁾ Jahresber. über Chemie 1 u. 2, 1141 (1847 bis 1848).

fläche des Celluloids in Berührung stand. Die Luft wurde sodann aus der Eprouvette und der Glasröhre durch Kohlensäure verdrängt, um ev. Oxydationsvorgänge zu vermeiden. Diese Kohlensäure, welche also mit in dem Volumen der Gase enthalten war, wurde an einem ganz gleich beschickten Apparate mit 115 ccm bestimmt. Als Gefäß zum Auffangen des Gases diente eine mit Kochsalzlösung gefüllte Glasflasche in einer pneumatischen Wanne. Das Celluloid wurde durch siedendes Wasser vorgewärmt, da ohne diese Vorwärmung das an den Glaswänden anliegende Celluloid sich nicht zersetzte, dann das Wasser weggeben und die Spirale sofort zum Glühen gebracht. Sobald die Gasentwicklung begonnen hatte, wurde der Strom ausgeschaltet. Bei dieser Anordnung ging die Zersetzung verhältnismäßig ruhig von statten und war in nicht ganz einer Minute vollendet. Das durch das Salzwasser gewaschene Gas war noch voll von dem weißen Qualm, und es dauerte geraume Zeit, bis dieser vollständig verschwunden war. Die rote

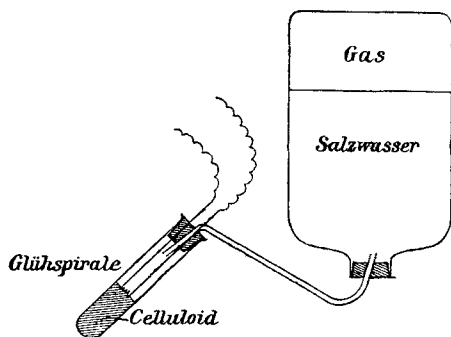


Fig. 1.

Farbe der Gase konnte hier nicht wahrgenommen werden.

Das auf 0° und 760 mm reduzierte Volumen des so erhaltenen Gases betrug nach Abzug der zugegebenen Kohlensäure 7220 ccm.

Es lieferte demnach 1 g Celluloid 180,5 ccm Gas.

Dieses ist vollständig farblos. Sobald es mit Luft in Berührung kommt, bilden sich rote Dämpfe, welche beim Schütteln mit Wasser unter Volumverminderung wieder verschwinden. Es ist also eine große Menge Stickoxyd darin enthalten. In einem 1,5 l fassenden Cylinder wurde die Brennbarkeit mit einer Kerzenflamme untersucht. Das Gas war weder selbst brennbar, noch konnte eine Verbrennung darin stattfinden. Erst nachdem es einige Zeit Gelegenheit hatte, sich mit Luft zu mischen, brannte die Kerze schwach leuchtend und mit einem großen fahlgelben Hof weiter. Dieselbe Flammenfärbung wurde auch jedesmal an dem Bunsenbrenner bei den nachstehenden Versuchen beobachtet, und es dürfte diese von dem nachträglich gebildeten Stickstoffdioxidgas herrühren.

Die Explosionsfähigkeit eines Celluloidgas-Luftgemisches wurde in der nachstehenden Weise versucht. Ein Glaszylinder wurde mit dem Gase, und ein anderer genau gleich groß mit Luft über Wasser gefüllt. Diese beiden Zylinder wurden durch einen verkehrt hineingegebenen Glasheber, dessen Schenkel bis in die Gase reichten, miteinander ver-

bunden. Das Wasser aus dem Heber wurde durch Tieferstellen des einen Gefäßes verdrängt (Fig. 2); es war so möglich, die Gase miteinander in Kommunikation zu setzen und gut zu durchmischen. Es bildete sich sofort wieder unter Volumverminderung Stickstoffdioxid. Nachdem die Gase einigemal aus dem einen in das andere Gefäß gepreßt worden waren, wurde ein Zylinder mit dem Gasgemenge vollständig gefüllt und mit einer Glasplatte verschlossen. Der Zylinder wurde sodann, um das Gasgemisch zur Reaktion zu bringen, vor einer Bunsenflamme wieder geöffnet. Der geschilderte Vorgang wurde mit den verschiedensten Mengenverhältnissen ausgeführt. Es konnte aber in keinem Falle eine Entzündung oder eine Explosion beobachtet werden, nur bei dem Verhältnis 1 Teil Gas auf 2 Teile Luft schlug die Zündflamme ganz schwach durch den Zylinder. Es dürfte also doch möglich sein, wenn man große Mengen dieses Gasgemisches über Wasser auffängt, eine schwache Explosion zustande zu bringen.

Ebenso wurde auch die Mischung des Gases mit reinem Sauerstoff versucht. Die rotbraunen Dämpfe verschwanden hier viel rascher, und auch die Volumverkleinerung trat in bedeutend verstärktem Maße auf. Die Mischung von 1 Teil Gas

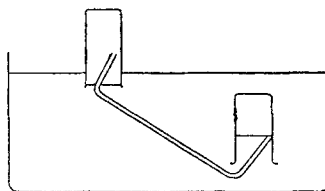


Fig. 2.

und einem halben Teil Sauerstoff brannte mit schwachblauer Flamme ruhig ab. Im Verhältnis 1 : 1 explodierte das Gasgemisch nicht sehr heftig, bei 1 : 1,5 konnte keine Verbrennungserscheinung mehr wahrgenommen werden.

Da bei allen diesen Versuchen die Hauptmenge des NO₂ durch das Wasser entfernt, mithin dessen verdünnende und die Reaktion hindernde Wirkung aufgehoben wurde, so kann man nach diesen Versuchen sagen, daß in den gasförmigen Zersetzungsprodukten des Celluloids zwar brennbare Substanzen enthalten sind, diese aber durch indifferente Gase so verdünnt sind, daß bei ihrer Mischung mit Luft praktisch überhaupt keine Explosion mehr stattfinden kann.

Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Gase wurde die Zersetzung in demselben Apparate wie früher vorgenommen. In diesem Falle wurde der Entwicklungsapparat nicht mit Kohlensäure gefüllt, sondern das Auffangen des Gases geschah erst dann, als die Gasentwicklung sich im vollen Gange befand und die Luft aus der Eprouvette und der Glasröhre vollständig durch die Dämpfe verdrängt war.

Es muß hier bemerkt werden, daß das Auffangen der Gase über Kochsalzlösung nicht ganz einwandfrei ist. Es wurde aber diese Methode deshalb gewählt, weil das Auffangen über Quecksilber, abgesehen von den Schwierigkeiten, welche dabei durch die rasche Gasentwicklung entstehen, auch

nicht vorteilhafter ist, da in den Destillationsprodukten sich konzentrierte Salpetersäure vorfindet, welche in Berührung mit dem Quecksilber eine nachträgliche Stickoxydgasentwicklung veranlassen kann.

Die Gasanalyse wurde mit Hilfe von Hempelschen Büretten und Pipetten, die Bestimmung des Wasserstoffes in der Winklerschen Verbrennungspipette ausgeführt. Zur Absorption wurde der Reihe nach angesäuerte Eisenvitriollösung, Kalilauge und ammoniakalische Kupferchlorurlösung verwendet.

Es wurden für drei verschiedene Gasproben in Volumprozenten die folgenden Werte gefunden:

	I.	II.	III.
	%	%	%
Stickoxyd	55,3	56,6	57,8
Kohlensäure	7,5	6,7	6,2
Kohlenoxyd	31,8	30,6	30,2
Wasserstoff	0,8	1,1	0,9
Methan	(0,11)?	—	—
Stickstoff	4,6	5,0	4,9
	100,0	100,0	100,0

Wurde die Absorption nicht in der oben beschriebenen Reihenfolge, sondern zuerst mit Kalilauge und dann mit Eisenvitriollösung ausgeführt, so war die Volumabnahme durch Kalilauge bedeutend größer als im umgekehrten Falle. Es wurde unter diesen Verhältnissen für das Gas der Probe I gefunden:

Absorbiert durch

Kalilauge	15,6	61,6 Vol.-%
FeSO ₄ -Lösung	46,0	
Cu ₂ Cl ₂ -Lösung	31,7	

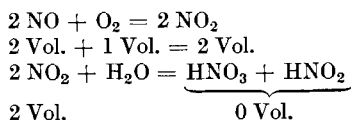
Die Summe der durch Kalilauge und Eisenvitriollösung absorbierten Gase ist also in jedem Falle ziemlich gleich (62,8% : 61,6%)⁶⁾. Die einzelnen Werte für die Gase sind aber vollständig verschieden. Dieses überraschende Ergebnis könnte nur durch die Anwesenheit von Stickoxydulgas erklärt werden.

Zu seinem Nachweis wurden 100 ccm Gas in einer Winklerschen Pipette der Einwirkung einer glühenden Platinspirale ausgesetzt. Die Platinspirale blieb auch nach dem Ausschalten des elektrischen Stroms noch einige Zeit glühend — sie wirkte also katalytisch. Bei der abermaligen Einwirkung der Spirale auf das Gas konnte dieses Nachglühen nicht mehr bemerkt werden. Es war dadurch zwar eine Volumverminderung des Gases eingetreten, welche aber auch bei wiederholtem Einwirken des elektrischen Stroms zu keinem konstanten Wert gebracht werden konnte. In dem zurück-

⁶⁾ Zur Rechtfertigung der doch vorhandenen Differenz von 1,2% muß erwähnt werden, daß die Absorption mit der Eisenvitriollösung ziemlich träge von statten geht, und daß es mehr als 15 Minuten Zeit bedarf, um einen konstanten Wert zu erhalten. Dieselbe Erfahrung machten übrigens auch Teschenmacher und Perret (l. c. S. 5). Sie erwähnten, daß die Resultate der früher angeführten Analyse der Gase von der Schießbaumwolle nicht sehr gut übereinstimmende Ziffern ergaben. Vgl. auch Lunge, Berl. Berichte 14, 2188—2196 (1881): „Über die Bestimmung des Stickoxyduls und einige gasanalytische Apparate.“

gebliebenen Gase wurde eine Vermehrung der Kohlensäure und des Stickstoffes und eine Verminderung der durch Eisenvitriollösung absorbierbaren Bestandteile wahrgenommen. Es war aber nicht möglich, aus den gefundenen Werten einen sicheren Anhaltspunkt für den Gehalt an Stickoxydulgas zu gewinnen. Bei dieser Methode spielten wohl auch unerwünschte Nebenreaktionen (thermische Dissoziation des Wassers, Einwirkung von NO auf Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd u. a. m.) mit.

Um doch irgend einen Schluß auf die Menge ziehen zu können, wurde die Reaktion des Stickoxydgases mit Sauerstoff und die des Stickstoffdioxydes mit Wasser benutzt, und die Differenz des so für Stickoxyd gefundenen Wertes mit dem früher bestimmten als vorhandenes Stickoxydul in die Analyse eingestellt.



Wenn man demnach ein gemessenes Gasvolumen über Wasser mit einer bestimmten Menge Sauerstoff zusammenbringt, so muß nach dem vollständigen Verschwinden der rotbraunen Stickstoffdioxyddämpfe eine Volumverminderung eingetreten sein, welche zu 2 Teilen dem Stickoxyd und zu einem Teil dem Sauerstoff zuzuschreiben ist. Es kommen also zwei Drittel der Volumverminderung auf die in dem Gase vorhanden gewesene Menge des Stickoxyds.

Zur Ausführung dieser Methode wurden je 100 ccm des Gases und reinen Sauerstoffs in je eine Hempelsche Bürette über Salzwasser gefüllt. Die Bürette wurde mit einer Capillare verbunden und die Gase miteinander gemischt. Nachdem das Volumen konstant geworden war, betrug die Volumabnahme 74,6 ccm. Hieraus berechnet sich nach der obenstehenden Erklärung der Gehalt an Stickoxyd mit $74,6 \times \frac{2}{3} = 49,8$ ccm oder 49,8 Volumprozenten. Die Differenz von dem früher gefundenen Werte ist $55,3\% - 49,8\% = 5,5\%$, welche Gasmenge auf das Stickoxydul entfällt. Diese Methode erscheint aber doch sehr ungenau. Eine bessere stand aber nicht zur Verfügung.

Zum Nachweis von ev. in den Gasen enthaltener Blausäure wurde ein vergasender Celluloidstab in einen großen Kolben gehalten, welcher mit einigen Kubikzentimetern 25% Kalilauge beschickt war. Während des Versuchs wurde der Kolben fortwährend umgeschwenkt, um eine möglichst vollständige Absorption zu erhalten. In der Lauge konnte mit Hilfe der Berlinerblaureaktion kein Cyan gefunden werden.

Als Mittelwerte der Analysenresultate ergeben sich demnach für die gasförmigen Produkte:

	Volumprocente	Gewichtsprocente
Stickoxyd	51,1	49,84
Stickoxydul	5,5	7,86
Kohlensäure	6,8	9,73
Kohlenoxyd	30,9	28,14
Wasserstoff	0,9	0,06
Stickstoff	4,8	4,37
	100,0	100,0

Aus dieser Zusammensetzung berechnet sich das Gewicht eines Liters der Gase mit 1,373 g.

1 g Celluloid lieferte 180,5 ccm, welche also 0,248 g wiegen.

Es bildeten sich demnach aus 100 Teilen Celluloid 24,8 Gewichtsteile gasförmiger Produkte.

Flüssige Bestandteile.

Wie früher erklärt wurde, konnten die flüssigen Bestandteile durch einen Kühler nicht vollständig kondensiert werden. Es mußte daher ein Weg zur Darstellung dieser Produkte eingeschlagen werden, welcher zwar mit großen Verlusten verbunden war, aber doch eine richtige mittlere Zusammensetzung der Produkte erhoffen ließ.

Als Apparat diente ein 6 l fassender leerer Glaskolben, welcher durch Einstellen in kaltes Wasser

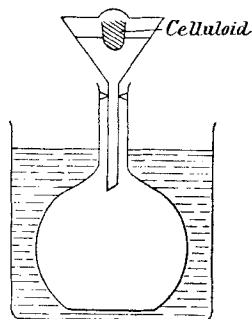


Fig. 3.

gekühlt wurde. In dem Hals wurde ein großer Glas-trichter mit Korkstücken derart verspreizt, daß die Luft aus dem Kolben frei abziehen und kein Druck entstehen konnte. In dem Trichter befand sich ein Kupfertiegel in einem Drahtdreiecke, so daß der Tiegel und das Glas sich nicht berührten. Der ganze Apparat war mit einer Blechplatte überdeckt.

In den Tiegel wurden 250 g farbloses, fast aschenfreies Celluloid (Filmcelluloid) in Partien zu je 50 g mit einer glimmenden Zigarre zur Zersetzung gebracht und sofort die Blechplatte aufgepreßt. Die gebildeten Dämpfe flossen durch das Trichterrohr in ruhigem Strome auf den Boden des Kolbens und füllten diesen allmählich vollständig. Nach der Beendigung der Reaktion blieb der Apparat ruhig stehen, bis er erkaltet war, und erst dann wurde eine neue Partie Celluloid ebenso wieder zersetzt. Beim jedesmaligen Erkalten zeigte sich wieder die Erscheinung, daß der Qualm sich in dem Kolben langsam zu Boden senkte und kondensierte. Erst nach einiger Zeit konnte man in der darüberstehenden Gasschicht die langsame Umwandlung des Stickoxyds in Stickstoffdioxid beobachten.

In dem Tiegel blieb eine nach dem Erkalten nur wenig pyrophore Kohle zurück. Außerdem aber bildete sich auf der Blechplatte und dem oberen Teil des Trichters eine Kruste von Kohle. Diese wurde heruntergekratzt und mit der dem Tiegel entnommenen gewogen. Ihr Gewicht betrug 42 g — also 16,8% vom Gewichte des Celluloids.

In dem Kolben wurden auf diese Art 92 g einer öligen, dunkelbraunen Flüssigkeit gewonnen. Man konnte darin unschwer zwei Schichten erkennen. Eine Trennung im Scheidetrichter wurde aber durch

eine fortwährend stattfindende Gasentwicklung verhindert. Als man die Flüssigkeit in einem kleinen Glaskolben bei Zimmertemperatur stehen ließ, erwärmte sie sich von selbst und schäumte unter stärkerer Gasentwicklung. In einer Probe dieses Gases konnte Stickoxyd und Kohlensäure nachgewiesen werden.

Zu der Flüssigkeit wurde sodann Wasser zugegeben. Beim langsamen Eingießen bildete dies eine dritte Schicht oberhalb der beiden andern. Beim Umschütteln vermischte es sich mit der untersten Schicht. Gleichzeitig verwandelte sich dabei die mittlere Schicht in einen schmutzigweißen, krystallisierten Körper. Durch Krystallisation aus Äther und nachherige Sublimation wurde eine Probe gereinigt und an den hexagonalen Krystallen und dem Schmelzpunkt von 175° (im geschlossenen Röhrchen) als Campher erkannt.

Da der Campher leichter als Wasser ist (spez. Gew. = 0,985), das Wasser sich aber über das campherhaltige Produkt schichten ließ, so ist es wahrscheinlich, daß der Campher nicht als solcher, sondern gelöst in irgend einem durch die Zersetzung gebildeten Lösungsmittel oder als Verbindung in dem Kondensate enthalten ist. Da durch den Wasserzusatz der Campher aus dem flüssigen Körper als festes Produkt ausgeschieden wurde, muß die ev. Verbindung durch Wasser zerlegbar sein, oder doch das Lösungsmittel dem Campher durch Wasser entzogen werden können.

Zur Gewinnung und beiläufigen Bestimmung der vorhandenen Menge des Camphers wurde die untenstehende wässrige, stark sauer reagierende Flüssigkeit mit Ätzkali alkalisch gemacht, und das Ganze mit Wasserdampf in einer Retorte destilliert. In die Vorlage gingen nur Wasser und Campher über. Das so erhaltene rein weiße Produkt wurde von dem Wasser durch Abnutschen getrennt, sodann über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Die Ausbeute betrug trotz der Verluste, welche durch die wiederholten Manipulationen und die Löslichkeit des Camphers in Wasser bedingt waren, 38,5 g Campher.

Der in der Retorte zurückgebliebene Teil wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch eine geringe Menge einer schwarzbraunen, teerigen Substanz ausgeschieden wurde, aus welcher bis jetzt durch Reinigung kein krystallisierter Körper isoliert werden konnte. Auch aus der untenstehenden sauren Flüssigkeit war dieses nicht möglich. Doch konnte man hier einen eigentümlichen, stark an Caramel erinnernden Geruch wahrnehmen.

Zur Bestimmung des Säuregehalts wurden 67 g eines ebenso wie früher gewonnenen Kondensates in einem geeichten Literkolben mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt. Nach gutem Durchschütteln wurden 25 ccm dieser Lösung mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH unter Zusatz von Phenolphthalein titriert. Es waren zur Neutralisation der ganzen Menge (67 g Kondensat) 13,12 g Ätznatron notwendig.

In derselben Lösung konnte durch konz. Schwefelsäure und Eisenvitriol die Salpetersäure als Hauptbestandteil erkannt werden. Außerdem wurden mit Jodkaliumstärkekleister geringe Mengen von salpetriger Säure und mit Chlorealciumlösung und Essigsäure Oxalsäure gefunden.

Da an gasförmigen Zersetzungsprodukten 24,8

Gewichtsprozente und an Kohle 16,8% des Celluloids gefunden worden sind, so muß die Differenz von 58,4% auf die flüssigen Bestandteile entfallen. Es hätte demnach die Ausbeute aus 250 g Celluloid nicht 92 g, sondern 146 g betragen müssen, aus welchen dann 61,1 g Campher, entsprechend 24,4% des ursprünglich in Arbeit genommenen Celluloids, gewonnen worden wären. Berechnet man auf dieselbe Art aus der zur Neutralisation der untenstehenden sauren Flüssigkeit notwendigen Natronlauge den Prozentgehalt der vorhandenen Salpetersäure, so ergeben sich hierfür 13,1%. Es wurde bei dieser Umrechnung die ganze Natronlauge auf Salpetersäure gerechnet, was bei der überwiegenden Menge dieser Säure wohl gestattet sein dürfte.

Die Summe aus der berechneten Salpetersäure und dem gefundenen Campher beträgt 37,1%. Es ergibt sich demnach als Differenz für die nicht bestimmten Bestandteile und die Verluste ein Gehalt von 20,9%. In diesem Werte sind also außer den erwähnten schwarzbraunen Körpern auch noch alle Verluste an Campher und anderen Substanzen enthalten, so daß man wohl annehmen kann, daß der ganze in dem Celluloid vorhanden gewesene Campher sich wieder in den kondensierten Bestandteilen vorfindet.

Fester Rückstand.

Wie schon erwähnt wurde, blieben bei der Entgasung 16,8% eines kohligen Körpers, welcher pyrophore Eigenschaften zeigte, zurück. Bei dem zu dieser Untersuchung verwendeten glasartigen und fast aschenfreien Celluloid zeigte sich, daß der Rückstand diese Eigenschaft nur, solange er warm war, besaß und nach dem vollständigen Erkalten an der Luft stabil war. Andere Celluloidsorten, namentlich solche mit Zinkoxyd, waren auch kalt noch pyrophor. Es dürfte daher der Gehalt an Asche und ihre Zusammensetzung, sowie die Temperatur der Kohle einen wesentlichen Einfluß auf diese Erscheinung haben. Da einerseits die Kohlen aus den verschiedenen Sorten Celluloid nicht die gleichen pyrophoren Eigenschaften haben, es andererseits aber wieder leicht vorstellbar ist, daß eine bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und bei ruhiger Luft stabile Celluloidkohle durch Temperaturerhöhung oder durch eine energische Berührung mit Sauerstoff durch einen Luftzug wieder pyrophor wird, muß auf diese Eigenschaft mit Rücksicht darauf, daß sie leicht eine Brandursache sein kann, das größte Gewicht gelegt werden. Beim Bearbeiten des Celluloids springen doch öfters vergasende Celluloidstücke ab, welche mit dem Abfall zusammenkommen und diesen plötzlich aus einer der oben erwähnten Ursachen entzünden können. Bei der wichtigen Rolle, welche demnach dieses Zersetzungsprodukt spielen kann, wird es nicht angezeigt sein, aus der Untersuchung einer oder nur weniger Proben auf die Eigenschaften aller zu schließen, und es wird daher die Untersuchung in umfangreicherem Maßstabe, welche den Rahmen dieser Abhandlung überschreitet, ausgeführt werden müssen.

Zusammenfassung.

Faßt man die bisher gefundenen Resultate zusammen, so bildeten sich bei der flammenlosen Zersetzung aus 100 g farblosen Celluloids:

	g	
Stickoxyd	12,4	} 24,8 g gasförmige Produkte
Stickoxydul	1,9	
Kohlensäure	2,4	
Kohlenoxyd	7,0	
Wasserstoff	(0,01)	} 58,4 g destillierbare Produkte
Stickstoff	1,1	
Campher	24,4	
Salpetersäure	13,1	
nicht bestimmte organische Substanzen	20,9	} 16,8
Campher und Verluste		
Rückstand (Kohle)	16,8	
Summe	100,0	

Aus diesem Ergebnis ist leicht zu ersehen, daß sich die Hauptmenge des Camphers unzersetzt verflüchtigte, und sonach sich eigentlich nur die Nitrocellulose zersetzte. Sie zerfiel dabei hauptsächlich in Salpetersäure, Stickoxyd und Kohlenoxydgas unter Ausscheidung von Kohle. Der kohlige Rückstand stammte also nicht aus dem Campher, sondern aus der Nitrocellulose. In der Literatur konnte keine Angabe darüber gefunden werden, daß sich eine gelatinierbare Nitrocellulose bei Luftzutritt unter Ausscheidung von Kohle zersetze. Wohl aber fand B é c h a m p ⁷⁾, daß sich die vierfach und noch niedriger nitrierten Cellulosen in dieser Weise zersetzen. Es hat demnach den Anschein, als ob der Campher bei der Zersetzung des Celluloids teilweise denitrierend wirke.

Die Erklärung, daß sich der Campher unzersetzt verflüchtigte, ist auch nicht als vollständig richtig anzunehmen. Wie auf Seite 1835 gesagt wurde, ist der Campher in dem Kondensat als Lösung oder Verbindung enthalten. Im Gange der Untersuchung wurde kein geeignetes Lösungsmittel in den Zersetzungsprodukten für den Campher gefunden, es ist also der letzte Fall anzunehmen. Es wurde oben einerseits erwähnt, daß der Campher wahrscheinlich teilweise denitrierend auf die Nitrocellulose einwirkte, andererseits aber wurde im Gange der Untersuchung eine große Menge Salpetersäure gefunden. Faßt man alle diese Erwägungen zusammen, so kommt man zu dem Schluß, daß der Campher in den Zersetzungsprodukten als Verbindung mit Salpetersäure vorhanden sein muß.

Nach K a c h l e r ⁸⁾ bildet sich bei dem Vermischen von Campher mit konzentrierter Salpetersäure ein farbloses Öl, der salpetersaure Campher ($2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$), welcher sich, mit Wasser versetzt, sofort wieder in Campher und verdünnte Salpetersäure zerlegt. Diese Verbindung zersetzt sich teilweise beim Destillieren.

Um die Identität der oberen Schicht der flüssigen Zersetzungsprodukte mit der eben genannten Verbindung nachzuweisen, wurden einige Tropfen davon mit Wasser verdünnt. Es bildeten sich sofort Campherkrystalle, und in der wässrigen Lösung konnte Salpetersäure nachgewiesen werden. Eine quantitative Bestimmung des Säuregehalts ergab ein zu niedriges Resultat, da das Öl nicht gereinigt werden konnte. Der Vergleich einer Probe des Öls

7) Jahresber. über Fortschritte d. Chemie 1855, 683.

8) Liebigs Ann. 159, 283.

aus dem Celluloid mit einem aus reinem Campher hergestellten Produkte zeigte, daß beide schwerer wie Wasser, am Wasserbade flüchtig und in Äther und Alkohol löslich sind. Wenn demnach die Identität auch nicht analytisch nachgewiesen werden konnte, so ist sie aber doch höchst wahrscheinlich.

Mit Hilfe dieser Verbindung erklärt sich die auffallende Zersetzung der Nitrocellulose. Der Campher und ein Teil der Salpetersäure schützten sich gegenseitig vor dem Zerfalle. Es war daher nur der nicht an Campher sich bindende Teil der Nitrogruppen für die Reaktion übrig, wodurch die Kohleausscheidung und die niedrige Temperatur bedingt wurden. Allerdings darf nicht vergessen werden, daß auch der salpetersaure Campher durch eine höhere und länger einwirkende Temperatursteigerung einer Zersetzung unterliegen kann. Es ist daher gar nicht ausgeschlossen, daß bei großen Bränden, dort also, wo die Wärmeentwicklung eine intensive ist, die Zersetzung weiter schreitet, und sich aus dem Camphernitrat andere Produkte bilden.

Diese Annahme wird bezüglich der Temperatur durch die eingangs erwähnten Gasanalysen Wills⁹⁾ bestätigt. Dort wurde die Zersetzung des Celluloids unter dem Einfluß eines glühenden Platindrahtes und dem hohen Druck in der Bombe bis zu einem der reversiblen Gleichung $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ entsprechenden Gasgleichgewichte gebracht. Es erklärt sich damit auch, daß Will aus dem angewandten Celluloid 67,1%¹⁰⁾ gasförmige Produkte erhalten konnte, während im Laufe dieser Untersuchung nur 24,8% gefunden wurden.

Es ist nicht anzunehmen, daß bei großen Celluloidbränden die Zersetzungsprodukte so rasch abgekühlt wurden, wie dieses im Laufe dieser Untersuchung geschah. Es werden daher die Dämpfe längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt sein, welche eine weitergehende Zersetzung veranlassen kann. Welcher Art diese Zersetzung ist, wird erst eine eingehendere Untersuchung des salpetersauren Camphers ergeben.

Da die Explosionen der Celluloiddämpfe gewöhnlich beim Beginn eines Brandes, wenn also in den Räumen noch genügend Luft vorhanden ist, und eine Erwärmung der Wände noch nicht stattgefunden hat, auftreten, so dürften hier dieselben Produkte wie bei dieser Untersuchung entstehen. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß das Camphernitrat in flüssiger Form, als Nebel oder als Dampf die hauptsächliche Ursache der Celluloidexplosionen ist.

Wie aus der vorstehenden Abhandlung hervorgeht, scheint die flammenlose Zersetzung des Celluloids ein ziemlich komplizierter Prozeß zu sein und bedarf daher noch eines weiteren eingehenden Studiums. Ich hoffe, bald über Resultate in dieser für die Brandtechnik so wichtigen Frage berichten zu können.

Wien, im Juli 1909.

⁹⁾ Loc. cit. S. 1.

¹⁰⁾ Wurde aus der Willschen Gasanalyse gerechnet.

Neue Hinweise zur Gewinnung coffein- bzw. teinarmer Lebensmittel, nebst Erörterungen zum Patentgesetz vom 7. April 1891.

Von Prof. Dr. C. KIPPENBERGER.

(Eingeg. 15./7. 1909.)

Coffeinhaltige Nahrungs- und Genußmittel, wie Kaffee und Tee spielen im täglichen Leben eine überaus wichtige Rolle. Sie wirken auf den menschlichen Organismus anregend und auch erfrischend, weil — vornehmlich beim Kaffeegenuß — eine die Verdauung begünstigende Wirkung als praktisch erwiesen angenommen werden darf.

Die Nervosität, welche sich während unseres Zeitalters der Menschheit immer mehr bemächtigt, voraussichtlich auch in Zukunft immer mehr bemächtigen wird, bedingt jedoch, möglichst alle jene Stoffe in den Lebensmitteln zu meiden, die, vornehmlich bei reichlichem Genuß derselben, die Nerven nur vorübergehend günstig beeinflussen, und die in gewissen, nach individueller Veranlagung der Einzelmenschen verschiedenen Dosen, gleichzeitig auch bereits beginnen langsam, doch in fortdauernd zunehmendem Maße, krankhafte Erscheinungen hervorzurufen. Das war der Grund, weshalb man Ersatzstoffe für den coffeinhaltigen Kaffee einführte, und derselbe Grund, verbunden mit gewissen kaufmännischen Interessen, schuf auch die Idee, dem Kaffee und Tee die angeblich nervenschädlichen Stoffe zu entziehen, ohne dadurch dem Wohlgeschmack dieser Lebensmittel Einbuße zu verurursachen.

In mehr oder weniger guter Form ist das angestrebte Ziel durch die Praxis auch erreicht worden. „Coffeinfreier Kaffee“ ist heute allenthalben käuflich. Zu dessen Gewinnung werden die Bohnen nach einer behufs Lockerung des Zellgewebes geeigneten Vorbehandlung mit sauren alkalischen oder ammoniakalischen Flüssigkeiten, Gasen oder Dämpfen behandelt, und das Coffein nunmehr mit „flüchtigen“ Lösungsmitteln, von denen Benzol, Alkohol, Essigäther, Chloroform, Äther, Petroläther und Gemische derselben, vornehmlich Benzol mit Alkohol genannt werden, entzogen. Der letzte Rest dieser flüchtigen Coffeinelösungsmittel wird durch gespannte Dämpfe oder im Vakuum entfernt. Die Anwendung des Verfahrens ist nur den Patentinhabern möglich. Das deutsche Patent 124 875, wonach gemahlene Bohnen in ähnlicher Weise verarbeitet werden sollen, scheint praktisch nicht mehr benutzt zu werden. Vornehmlich bei Tee ist alsdann die Zurückgabe von mit den Basen gleichzeitig entzogenen Aromastoffen u. a. m. notwendig, um ein dem Ausgangsmaterial im Geschmack einigermaßen gleichwertiges Produkt zu erzielen. Auch angesäuertes Wasser ist zur Entfernung des Coffeins aus Kaffee benutzt worden. Ferner wurde die Zerlegung des Coffeins der Kaffeebohne durch den elektrischen Strom unter Mitverwendung geeigneter Flüssigkeiten versucht; ein solches Verfahren dürfte aber zu praktisch verwertbaren Resultaten wohl kaum führen können.

Eine Zeitlang schien es, als ob alle „chemischen“ Verfahren der Gewinnung „coffeinarmer Kaffees“