

Über Zelluloid und verwandte Erzeugnisse.

Von

Dr. Karl Hassack,

Professor an der Wiener Handelsakademie.

Vortrag, gehalten den 18. November 1903.

(Mit Skioptikon-Demonstrationen.)

Hochgeehrte Anwesende!

Das Wort „Zelluloid“ ist heute so ziemlich jedermann geläufig und bekannt für einen hornartigen, mannigfach gefärbten Stoff von großer Elastizität, gewöhnlich etwas nach Kampfer riechend, welcher besonders als Nachahmung von Schildpatt, Elfenbein, Horn u. s. w. vielfach benützt wird. Ich brauche Sie nur an die hübschen und zugleich billigen Nadeln, Pfeile, Kämmen u. dgl. zu erinnern, welche viel an Stelle ähnlicher Erzeugnisse aus echtem Schildpatt getragen werden. Ein für Zelluloid vorgeschlagener deutscher Name ist „Zellhorn“; eine große englische Fabrik verkauft ihre Zelluloidprodukte unter dem Namen „Xylonite“. Eine Anzahl von Zelluloidproben, welche ich hiermit zirkulieren lasse, soll Ihnen, hochgeehrte Anwesende, sogleich die Mannigfaltigkeit zeigen, in der unser Stoff erzeugt wird. Es sind darunter farbige Platten, Folien, Stäbe und Röhren, wie sie zur Erzeugung der Zelluloidwaren dienen, und fertige Erzeugnisse, wie Kämmen, Nadeln, Mützenschirme, Messuren, Lithophanienachahmungen, Messerschalen und anderes. Doch nicht nur als Surrogat für mancherlei natürliche Stoffe ist Zelluloid verwendbar, es ist für bestimmte Zwecke ein fast unentbehrliches Material geworden. Ich nenne

hier nur die bekannten „Films“, welche die Amateurphotographen wegen ihrer Leichtigkeit und bequemen Verwendbarkeit so gerne an Stelle der schweren und zerbrechlichen Glasplatten benützen; sie bestehen aus Zelluloidhäutchen oder Blättern, überzogen mit der lichtempfindlichen Bromsilbergelatine. Die vielfältige Verwendbarkeit des Materials vermochte die Erzeugung und Verarbeitung des Zelluloids zur Basis einer ausgedehnten Industrie zu machen und ich darf daher hoffen, Ihr Interesse zu finden, wenn ich diesem Körper und einigen mit ihm in Beziehung stehenden Stoffen meine heutigen Ausführungen widme.

Wie der Name andeutet, hängt Zelluloid mit **Zellulose** zusammen, jenem Stoffe, der im Pflanzenreiche so überaus verbreitet ist. Um die innige Beziehung der beiden Stoffe und im weitern die Erzeugung des Zelluloids klarzustellen, wollen Sie mir gestatten, etwas weiter auszuholen und zuerst einiges über die Zellulose selbst auszuführen.

Betrachten wir irgend einen Pflanzenteil unter dem Mikroskop, so sehen wir, wie die vorgezeigten Laternbilder erkennen lassen, daß er aufgebaut ist aus unzählig vielen Bläschen verschiedener Form, die wir Zellen nennen. Die feste Hülle einer jeden Zelle, die Zellhaut oder Zellmembran, besteht der Hauptsache nach, wenigstens bei allen jugendlichen Zellen, aus dem Zellulose genannten Pflanzenstoff. In der lebenden Zelle ist die Zellhaut von Wasser durchtränkt, in welchem verschiedene organische und anorganische Stoffe gelöst sind. Die ursprünglich kugelige oder polyedrische Form der

Zellen in Pflanzengewebe bleibt nur solange erhalten, als die Zellen nach allen Richtungen des Raumes wachsen. Erstreckt sich das Wachstum nur nach zwei Richtungen, so muß sich eine tafelförmige oder plattenförmige Ausbildung der Zellen ergeben, wie wir solche in der Oberhaut der Pflanzen sehen. Findet aber das Wachstum nur nach einer Richtung statt, so leuchtet ein, daß hierdurch langgestreckte, endlich faserförmige Zellen entstehen müssen. Derartige Zellen finden wir in reichlichster Ausbildung im Baste der Pflanzen als Bastfasern, ich nenne als gut bekannt Flachs- und Hanffasern, und im Holze der Bäume als Holzfasern. Durch einseitiges Wachstum entstehen auch jene Zellformen, welche die Botaniker „Pflanzenhaare“ nennen, das sind lange, haarförmige, ein- oder mehrzellige Gebilde, die weit aus der Oberhaut von Pflanzenteilen emporragen, sie mit mehr oder weniger dichtem Flaume bedeckend, was wir ja an zahlreichen Gewächsen beobachten können. Das bekannteste Haargebilde des Pflanzenreiches ist die Baumwollfaser, die uns sofort etwas näher beschäftigen soll.

Es muß nur noch erwähnt werden, daß die Dicke der Zellwände außerordentlich verschieden ist. Während die Haut der jugendlichen Zellen stets ein sehr zartes, durchsichtiges Häutchen bildet, sehen wir an festen Pflanzenteilen die Zellwände oft sehr mächtig verdickt, z. B. in dem harten Gewebe eines Dattelkernes oder einer Nußschale, ebenso an den zähen Bastfasern von Flachs, Hanf oder Jute. Die Zellwände solcher dickwandiger Gewebe bestehen aber in den meisten Fällen nicht mehr

aus reiner Zellulose. Die Beschaffenheit der Zellhaut wird nämlich durch Einlagerung mannigfacher Stoffe wesentlich verändert, z. B. durch kohlen sauren Kalk oder Kieselsäure, besonders häufig durch teilweise chemische Umwandlungen der Zellulose. Durch letztere entsteht entweder elastische Korksubstanz, Suberin, wie es am schönsten an Flaschenkork zu sehen ist, oder Holzsubstanz, Lignin, das den Zellwänden des Holzes Festigkeit und Härte gibt und durch gewisse chemische Reaktionen leicht nachgewiesen werden kann, z. B. durch ein Gemisch von Phlorogluzin und Salzsäure. Betupfe ich ein Stück Holz mit dem Reagens, so bemerken Sie sofort eine intensive Rotfärbung, während dieses Stück Baumwollzeug, das aus reiner Zellulose besteht, unter den gleichen Bedingungen ungefärbt bleibt. Aber auch in „verholzten“ Zellen bildet die Zellulose noch die Grundlage der Zellwände, nur sind neben ihr Holzstoff und andere Substanzen vorhanden, welche man „inkrustierende Stoffe“ zu nennen pflegt und mit Hilfe geeigneter Mittel völlig aus ihr zu trennen vermag.

Die Zellulose ist also einer der wichtigsten und gewiß der verbreitetste Pflanzenstoff, daher steht er als Rohstoff für die Industrie in beliebiger Menge zur Verfügung. Die Zellulose, als Ausgangsmaterial für die Darstellung einer Reihe von Erzeugnissen, die uns heute beschäftigen sollen, stammt hauptsächlich aus zwei Quellen, aus der Baumwolle und aus dem Holze der Nadelbäume.

Die **Baumwolle** besteht, wie bekannt, aus den Samenhaaren mehrerer Arten der Baumwollstaude, be-

sonders von *Gossypium herbaceum*, der gemeinen Baumwollstaude, und *Gossypium barbadense*, dem westindischen Baumwollstrauch, der die feinsten Sorten von Baumwolle liefert. Der Anbau dieser überaus wichtigen Kulturpflanzen ist über die warmen Teile der gemäßigten Zone und über den Tropengürtel der Erde verteilt. Die größte Menge des billigen Faserstoffes wird natürlich von der Textilindustrie in Anspruch genommen. Für die Verwendung zu chemischen Zwecken, mit denen wir es hier zu tun haben, kommen aus Gründen der Billigkeit nur die geringsten, zum Spinnen weniger tauglichen Baumwollsorten in Betracht. An einigen Bildern sei die Gewinnung der Baumwolle kurz erläutert.¹⁾ Die auf den Pflanzungen in Reihen gebauten Baumwollstauden erreichen, je nach der Art, $\frac{1}{2}$ —3 m Höhe und tragen große, gelbe bis rötliche, unserem Eibisch ähnliche Blüten, aus denen sich nuß- bis apfelgroße braune Kapseln entwickeln. Zur Reifezeit springen die Kapseln auf und aus ihnen quillt die weiße Fasermasse, in welcher sich die schwarzen Samen versteckt befinden oder, richtiger gesagt, jeder Same ist auf seiner Oberfläche mit den langen weißen oder gelblichen Haaren bedeckt, welche wir eben „Baumwolle“ nennen. Die Ernte besteht im Pflücken der sich öffnenden Früchte, was meistens durch Handarbeit geschieht. In großen Säcken bringt man die Früchte

¹⁾ Die vorgeführten Laternbilder wurden nach Originalaufnahmen einer Baumwollpflanzung in Südkarolina angefertigt, welche die bekannte Zeitschrift „Die Woche“ mir freundlichst zur Verfügung gestellt hat.

in die Erntehäuser, in denen nach vollständigem Trocknen der Kapseln die rohe Baumwolle aus den Schalen entnommen und von den Samen getrennt werden muß. Diesen Vorgang nennt man egrenieren (entsamen) und benützt dafür besondere Maschinen, in denen die Baumwolle auch von Staub gereinigt wird. Man erhält ungefähr ein Drittel des ursprünglichen Gewichtes der Rohbaumwolle als Ausbeute an gereinigtem Faserstoff. Schließlich wird die gewonnene Baumwolle in Jutesäcke eingefüllt und mittels großer, durch Wasserdruck oder Dampfkraft betriebener Pressen zu vierseitigen Ballen geformt, die meist mit Eisenbändern fest umschlungen werden.

Die Baumwolle stellt uns schon eine recht reine Zellulose dar; abgesehen von ihrem wechselnden Feuchtigkeitsgehalt, der zwischen 5 und 9⁰/₀ schwankt, enthält sie etwa $\frac{1}{2}$ ⁰/₀ Fett und Wachs, in ihrem Innern etwas Protoplasmareste (besonders Eiweißstoffe) und nur 0·1⁰/₀ Aschensalze. Ihr völlig gleichwertig als Rohstoffe für die Erzeugung von Zelluloid und ähnlicher Stoffe wären Flachs und Hanf, doch kommen sie als wertvolle Textil- und Papierrohstoffe direkt nicht in Betracht, höchstens in der Form von Papier, das ja, wie bekannt, aus mannigfachen Pflanzenfasern besteht und für unsere Fabrikationszwecke manchmal angewendet wird.

Der zweite wichtige Rohstoff zur Darstellung von Zelluloid und verwandter Erzeugnisse ist die **Holzzellulose**, die heute außerdem eine hervorragende Rolle als guter und doch billiger Hadernersatzstoff in der Papierindustrie spielt und kurz als „Zellulose“ im technischen Sinne, auch

als „Zellstoff“ bezeichnet wird. Sie ist nicht zu verwechseln mit dem mittels besonderer Schleifmaschinen auf mechanischem Wege aus verschiedenen Weichhölzern hergestellten „Holzzeug“ (Holzstoff), das seit etwa 40 Jahren das weitaus wichtigste Pápiermaterial bildet.¹⁾ Holzstoff ist für unsere Zwecke nicht brauchbar. Wie früher schon erwähnt, enthält die Zellwand des Holzes eine Reihe von teils in die Zellulose eingelagerten Substanzen, teils den aus der ursprünglichen Zellulose entstandenen Stoff Lignin, dessen wesentlicher Bestandteil nach Czapek ein aromatisches Aldehyd, „Hadromal“ genannt, sein soll. Dieses und sämtliche neben der Zellulose in der Zellmembran sonst noch vorhandenen „Inkrustationskörper“ aus dem Holze zu entfernen, hat man zwei Verfahren gefunden, durch welche aus Holz fast reine Zellulose erzeugt werden kann.

Das ältere Verfahren zur Gewinnung von Zellulose wurde von Houghton im Jahre 1857 erfunden und besteht in der Behandlung von zerkleinertem Holz mit Natronlauge unter hohem Druck. Am meisten werden hierfür Föhren- und Fichtenholz verarbeitet, doch können auch andere Nadelhölzer sowie die Hölzer von Linde, Birke, Pappel und andere als Rohstoff dienen. Dünne Stämme und Äste dieser Hölzer werden schief zur Längsachse in 1—2 *cm* dicke Scheiben geschnitten, die man

¹⁾ In den österreichischen Alpenländern sind etwa 180 Holzschleifereien mit seiner Erzeugung beschäftigt und liefern jährlich über 85 Millionen *kg* Holzstoff.

mittels Quetschmaschinen in grobe Splitter zerdrückt. Der so vorbereitete Rohstoff gelangt in liegende oder aufrecht stehende Kessel oder auch in rotierende Zylinder und wird unter Zusatz von Natronlauge mittels direkter Feuerung oder mittels Dampfheizung mehrere Stunden lang unter einem Druck von 10—14 Atmosphären erhitzt. Während die inkrustierenden Stoffe sich in der Lauge auflösen, zerfällt das Holz dabei in seine Fasern. Die gewonnene „Natronzellulose“ ist fast weiß und enthält nur mehr Spuren von Lignin.

Eine noch reinere Zellulose wird aus zerkleinertem Holz durch Behandlung mit doppelt schwefligsaurem Kalk (Kalziumbisulfit) erzeugt. Das Verfahren wurde von Tilghmann 1866 erfunden, von Mitscherlich 1872 der Industrie zugänglich gemacht. Ich bin in der Lage, diesen Prozeß an der Hand von Bildern zu besprechen, die mir von der „Niederrheinischen Zellstoff-Aktiengesellschaft“ in Walsum a. R. freundlichst zur Verfügung gestellt worden sind. Die für den Prozeß notwendige „Sulfitlauge“ erhält man, indem zerkleinerter Kalkstein oder Kalktuff, nach neueren Verbesserungen auch Dolomit oder ein Gemenge desselben mit Magnesit in einem Turme von Wasser berieselt werden, während gleichzeitig von unten Schwefeldioxyd (schwefelige Säure), durch Verbrennen von Schwefel erzeugt,¹⁾ einströmt. Die er-

¹⁾ Es ist nicht ohne Interesse, welche große Mengen von Rohstoffen bei der Zellulosefabrikation verbraucht werden; z. B. benötigt die oben genannte Fabrik für ihre jährliche Gesamterzeugung von rund 14 Millionen *kg* Zellu-

haltene Lösung von Kalzium-, beziehungsweise Magnesiumsulfid läßt man in großen Kesseln, „Kochern“, auf das zerkleinerte, sortierte und gut gedämpfte Holz 12 bis 15 Stunden lang einwirken, unter Anwendung eines Dampfdruckes von 4—5 Atmosphären. Das Lignin löst sich in der Lauge zu ligninsulfosaurem Kalk. Das Ergebnis dieses Vorganges heißt im Handel „Sulfitzellulose“ und ist eine weiße, faserige Masse, welche gut gewaschen, in Separatoren geschlämmt und gesiebt, häufig in Hollandern gebleicht wird; zum Zwecke bequemer Versendung bringt man die Zellulose in die Form von Pappe mittels Langsiebmaschinen. Die größte Ausbeute, etwa 55 bis 63 % der angewendeten Holzmengen, liefern weiche Nadel- und Laubhölzer, doch können auch harte Hölzer zur Verarbeitung auf Zellulose herangezogen werden. Die Sulfitzellulose wird in weit größerer Menge als Natronzellulose erzeugt. In Österreich arbeiten zur Zeit 36 Fabriken mit einer jährlichen Erzeugung von 90 Millionen *kg* Zellulose, im Deutschen Reich 65 Fabriken, die über 160 Millionen *kg* des Rohstoffes für die Papierindustrien und für die uns hier interessierende chemische Industrie liefern. Einen großen Übelstand bildet bei der Erzeugung von Sulfitzellulose die beträchtliche Menge von abfließender Lauge, die man neutralisieren und in die Flüsse abrinnen lassen muß, was natürlich zu großen Unannehmlichkeiten führen kann. In kleinen Mengen

lose aus 100.000 Raummeter Holz etwa 1·6 Millionen *kg* Schwefel und 1·2 Millionen *kg* Kalkstein.

wird die Lauge unter dem Namen „Lignosulfit“ als Desinfektions- und Inhalationsmittel verkauft.

Nachdem wir nun, hochverehrte Anwesende, die Gewinnung der Rohstoffe für die uns heute beschäftigenden Zelluloseerzeugnisse kurz erörtert haben, ist es nötig, einige wichtige Eigenschaften der Zellulose kennen zu lernen. Sie wird in die Gruppe jener organischen Verbindungen gezählt, welche der Chemiker als „Kohlehydrate“ bezeichnet, und es kommt ihr nach E. Schulze¹⁾ die allgemeine Formel $n(C_{12}H_{20}O_{10})$ zu; sie ist in Wasser, Alkohol oder Äther, ebenso auch in verdünnten Säuren oder verdünnten Laugen unlöslich, nur das sogenannte Schweizersche Reagens, Kupferoxydammoniak, löst die reine Zellulose vollständig auf. Aus dieser Lösung kann die Zellulose durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als farbloser, nach dem Trocknen horniger Niederschlag erhalten werden. Von dieser interessanten Eigenschaft wird seit einigen Jahren bei dem Dr. Paulyschen Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide Gebrauch gemacht, welche unter dem Namen „Glanzstoff“ viel für Borten und andere Aufputzartikel verarbeitet wird; darüber eingehender zu sprechen hatte ich vor einigen Jahren an dieser Stelle die Ehre.²⁾

1) E. Schulze, Über die Zellulose, Chemiker-Zeitung 1895, S. 1465.

2) K. Hassack, „Über Surrogate für Seide“; Vorträge des Vereines zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien, Jahrgang XXXIX, 1899. „Die Unterscheidung der Gewebfasern“; ebenda, Jahrgang XL, 1900.

Durch geeignete Behandlung von Zellulose mit verschiedenen chemischen Agentien vermag man eine große Zahl von chemischen Verbindungen darzustellen; unter ihnen haben für uns die als **Nitrozellulosen** oder Salpetersäureester der Zellulose bezeichneten das meiste Interesse, für deren einige der Name „Schießbaumwolle“ allgemein bekannt ist. Sie sind die Grundlagen zur Erzeugung mannigfacher Stoffe geworden. Der Name Nitrozellulose kommt von der lateinischen Bezeichnung für Salpetersäure „*Acidum nitricum*“, die bei der Fabrication benützt werden muß, ihr Name wieder von dem lateinischen Namen „*Nitricum*“ für Salpeter. Die ersten Nitrozellulosen wurden von dem bekannten Entdecker des Ozons, Christ. Friedr. Schönbein, im Jahre 1846 in Basel hergestellt und fast gleichzeitig und unabhängig von ihm machte Böttcher in Frankfurt dieselbe Erfindung. In der Folge arbeiteten die beiden Männer mit größtem Eifer an der Ausgestaltung ihrer Entdeckung, unbekümmert um manche kleine Explosionen, welche in der Böttcherschen Wohnung oft sämtliche Fensterscheiben zertrümmerten. Besonders unter den Sammlungen des Senckenbergschen Museums in Frankfurt, wo sich Böttchers Laboratorium befand, wurden große Mengen von Schießbaumwolle hergestellt und zum größten Entsetzen der Museumsverwaltung noch nach Jahren dort und auf dem Dachboden des Hauses gefunden. Das anfänglich sorgfältig gehütete Geheimnis wurde jedoch bald bekannt, besonders als Professor Otto in Braunschweig auch die Herstellung von Schießbaumwolle

selbständig erfunden und seine Versuche veröffentlicht hatte.

Die Nitrozellulose wird durch Behandlung von Zellulose mit Salpetersäure erhalten, dabei wird aber das Aussehen der verwendeten Zellulose nicht merkbar geändert. Je nach der Konzentration der Säure und nach der Zeitdauer ihrer Einwirkung entstehen verschiedene Verbindungen. Wir können uns die entstehenden neuen Körper folgendermaßen vorstellen: In dem Zellulosemolekül n ($C_{12}H_{20}O_{10}$) werden zwei oder mehrere Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe NO_2 aus der Salpetersäure unter Abspaltung von Wasser ersetzt, so daß z. B. Verbindungen von folgenden Formeln entstehen: $n C_{12}H_{18}O_{10} \cdot (NO_2)_2$, die Dinitrozellulose, $n C_{12}H_{14}O_{10} \cdot (NO_2)_6$, die Hexanitrozellulose u. a. Die entstehenden Verbindungen lassen sich nach ihren Eigenschaften in zwei Gruppen unterscheiden: 1. die in einer Mischung von Äther und Alkohol gut löslichen und weniger explosiblen „Kollodiumwollen“ und 2. die durch glühende Körper, Stoß oder Schlag aufs heftigste explodierenden, in Ätheralkohol unlöslichen „Schießwollen“ oder „Pyroxyline“. Auf die chemischen Unterschiede näher einzugehen würde zu weit führen, abgesehen davon, daß die Anschauungen auf diesem Gebiete trotz der vielen Arbeiten, u. a. von Hofrat J. M. Eder, von G. Lunge und J. Belie, noch nicht ausreichend geklärt sind.

Die Schießwollen haben zuerst allgemeines Interesse und Bedeutung erlangt infolge ihrer ungeheuren Explosionskraft, welche sie bald als ausgezeichnetes Spreng-

mittel zur Verwendung kommen ließ. Die Hoffnung, das neue Sprengmittel an Stelle des alten Schießpulvers treten zu lassen, hat sich zur Zeit seiner Entdeckung nicht erfüllt, erst viel später, seit den Achtzigerjahren des 19. Jahrhunderts hat die Schießbaumwolle auch nach dieser Hinsicht größte Bedeutung erlangt, nämlich als ein Hauptbestandteil der sogenannten rauchlosen, besser „rauchschwachen Schießpulver“, die zuerst in Frankreich und England, später auch im Deutschen Reiche und bei uns fabriziert wurden und jetzt unter den Namen Kordit, Ballistit u. a. allgemeine Anwendung finden. Über diese so wichtigen und interessanten Erzeugnisse eingehend zu sprechen, fällt über den Rahmen meines Vortrages hinaus, auch hat der Herr Dr. Friedrich Böck im vorigen Winter in unserem Vereine darüber Ausführliches mitgeteilt,¹⁾ Ich darf mich auf einige Worte über die Herstellung der modernen rauchschwachen Schießpulver beschränken, welche ich durch Vorführung einiger Bilder aus einer englischen Korditfabrik illustrieren kann; dabei können wir uns ein wenig mit den Vorgängen bei der Nitrierung bekannt machen. Zum vollen Verständnis der Sache muß ich nur erwähnen, daß der Hauptbestandteil der rauchlosen Schießpulver die von Alfred Nobel in den Siebzigerjahren entdeckte „Sprenggelatine“ ist; sie entsteht durch Lösung von Schießbaumwolle in dem eben-

¹⁾ „Einiges aus der Chemie und Technik der Explosionen und Sprengstoffe“. Von Dr. techn. Friedrich Böck. „Vorträge des Vereines zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien“, Jahrgang XLIII, 1903, S. 191.

falls höchst explosiblen Nitroglyzerin. Die zuerst gallertartigen, plastischen Produkte lassen sich in die Form dünner Platten bringen, die, zerschnitten und getrocknet, das aus hornartigen Blättchen bestehende moderne Schießpulver liefern. In England werden dünne Fäden oder Schnüre aus der Masse gefertigt und das Erzeugnis hat darnach den Namen „Kordit“ bekommen.

Die modernen Pulverfabriken sind trotz sorgfältigster Anlage stets Explosionsgefahren ausgesetzt, werden daher in freier Lage festungsartig gebaut, umgeben von hohen Mauern und Wällen, so daß sie gar nicht wie eine chemische Fabrik aussehen.¹⁾ Die zur Nitrierung bestimmte Baumwolle wird teils durch Arbeiterinnen sorgfältig sortiert und ausgelesen, teils mittels Auflockerungsmaschinen, sogenannten Reißwölfen, möglichst fein zerteilt. Zum Zwecke der Entfettung und sonstigen Reinigung wird die Baumwolle mit Sodalösung gekocht. Das Nitrieren geschieht in kleinen Töpfen von Porzellan, in deren jedem wenige Kilogramm Baumwolle in ein darin befindliches Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure von bestimmter Konzentration eingetragen und auf genau vorgeschriebene Temperatur erwärmt wird. (Der Zusatz von Schwefelsäure hat nur den Zweck, das bei

¹⁾ Die hier vorgeführten Bilder wurden mir von der Zeitschrift „Die Woche“ freundlichst zur Verfügung gestellt. In der obigen Besprechung einer Fabrik für rauchloses Pulver folge ich einem in genannter Zeitschrift veröffentlichten Aufsätze des Herrn Geh. Regierungsrates Professor Otto Witt, „Moderne Schießpulver“.

der Einwirkung der Salpetersäure auf Zellulose, also bei der Nitrierung, entstehende Wasser zu binden und die Verdünnung der wirksamen Säure zu verhindern.) Die Nitrierungstöpfe stehen in langen Reihen in flachen, mit erwärmtem Wasser gefüllten Behältern, welche den ganzen Boden des Raumes bedecken. In manchen Fabriken wird die Nitrierung in Schleudermaschinen, Nitrierzentrifugen, durchgeführt. In ähnlicher Weise wird auch der zweite Bestandteil des Pulvers, das Nitroglyzerin, fabriziert. Beide Nitroprodukte müssen nun aufs sorgfältigste in Maschinen, ähnlich den „Holländern“ der Papierfabriken, mit Wasser ausgewaschen werden, um jede Spur von Säure zu entfernen. Ist dieser Prozeß geschehen, so werden Schießwolle und Nitroglyzerin in bestimmtem Verhältnis unter Zugabe von Azeton, manchmal auch Vaseline, in Knetmaschinen innig vermenget, bis ein rotbrauner Teig entsteht. Dieser wird mittels hydraulischer Pressen aus kleinen Öffnungen eines Preßbehälters herausgedrückt, so daß wie bei der Nudelerzeugung sich Stränge bilden. Dieser Vorgang ist der gefährlichste Teil der ganzen Fabrikation, da hierbei am leichtesten Explosionen eintreten können; daher befinden sich zwischen der Presse und dem die Regulierventile bedienenden Arbeiter mehrfache starke Geflechte aus bestem Manilahanf, in denen nur ein Guckloch angebracht ist. Die schließlich getrockneten Stränge oder Schnüre sind zur Bereitung des rauchlosen Schießpulvers bereit.

Wenden wir uns nun, hochgeehrte Anwesende, der Verarbeitung der zweiten Gruppe von Nitrozellulosen,

den Kollodiumwollen zu. Ich habe von diesen gesagt, daß sie weit weniger explosibel sind als die vorhin besprochenen Verbindungen, daß sie sich aber durch ihre gute Löslichkeit in Ätheralkohol und in anderen Lösungsmitteln auszeichnen. Eine derartige Lösung ist seit längerer Zeit unter dem Namen **Kollodium** als sirupartige Flüssigkeit bekannt, welche, auf eine Glasplatte ausgegossen, unter Verdunstung des Äthers und Alkohols zu einem dünnen strukturlosen, undurchsichtigen Häutchen erstarrt. Kollodiumwolle kann entweder aus gereinigter Baumwolle oder aus zerkleinertem Seidenpapier durch Behandlung mit einem Säuregemisch aus gleichen Teilen Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten werden. Nach einem mir vorliegenden Rezept muß die Einwirkung der Säuren eine Viertelstunde lang bei 80° Temperatur geschehen. In welcher Weise die Erzeugung der Kollodiumwolle im großen geschieht, ist nicht genau bekannt, denn die Fabrikanten der für bestimmte Zwecke brauchbaren Erzeugnisse halten die angewandten Methoden aus leicht begreiflichen Gründen geheim. Die entstehende „Kollodiumwolle“ muß sorgfältigst ausgewaschen und mittels verdünntem Ammoniak vollkommen neutral gemacht werden.

Die erste Anwendung hat das Kollodium in der Heilkunst zum luftdichten Abschluß von Wunden gefunden; mit der Erfindung der Photographie bekam es große Anwendung zur Herstellung der photographischen Platten für das sogenannte „nasse Verfahren“, das aber heute, seit Einführung der Trockenplatten (Bromsilber-Gelatine-Platten) in die photographische Technik, nur mehr in

beschränktem Maße benützt wird. Photographisches Kollodium ist in 4⁰/₀iger Lösung käuflich, ich verzichte darauf, die besondere Art seiner Erzeugung zu besprechen. Für die Herstellung eines sehr viel benützten photographischen Kopierpapiers, des bekannten Zelloidinpapiers, wird eine Art Kollodium benützt, nämlich das von der Firma Schering in Berlin bereitete Zelloidin, das in Form weicher Tafeln, in Blechbüchsen eingeschlossen, in den Handel kommt. Seine Herstellung erfolgt in der Weise, daß ein klar filtriertes Kollodium durch Destillation von einem Teile des Äthers und Alkohols befreit und die überbleibende dickflüssige Masse warm in Plattenform gegossen wird. Die erkaltete leimartige Masse wird in Tafeln geschnitten. Das Zelloidin kommt luftdicht verschlossen in den Handel, um die Verdunstung des noch darin enthaltenen Ätheralkohols zu verhindern. Durch Auflösen der Masse in Ätheralkohol bekommt man reines, zum photographischen Gebrauch fertiges Kollodium.

Seit der Erfindung M. de Chardonnets im Jahre 1884, aus Kollodium Kunstseide herzustellen, hat die Anwendung des Kollodiums ein neues Gebiet gefunden. Ich darf mich heute auf die Andeutung dieser sehr beträchtlichen Anwendungsweise unter Hinweis auf den an dieser Stelle vor einigen Jahren gehaltenen Vortrag beschränken. Nur eines anderen Produktes sei erwähnt, einer von U. Marga¹⁾ dargestellten plastischen Masse, genannt

¹⁾ D. R. P. 85.235, Wagner-Fischer, Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie 1896, S. 1068.

Zellulodine, das zur Herstellung von Flintenkugeln zum Blindschießen empfohlen wird. Man erhält es durch inniges Kneten von feuchter Nitrozellulose mit reinem Zellulosestaub und einem Gemisch von Äther und Alkohol als einen weichen dehnbaren Teig.

Endlich nach langem Umwege komme ich zu dem im Titel meines Vortrages genannten **Zelluloid** und Sie, meine hochverehrten Damen und Herren, hatten unterdessen Gelegenheit, an den Ihnen gereichten Proben einige Eigenschaften dieses Materials zu beobachten. Zuerst wurde dieser hornartige, elastische Körper im Jahre 1869 von den Buchdruckern Brüder Hyatt in Newark im Staate New-Jersey der amerikanischen Union dargestellt. Einige Jahre vorher hat ein ähnliches Produkt, nach seinem Erfinder Parkes in Birmingham „Parkesin“ genannt, in England eine Zeitlang Anwendung als Elfenbeinersatz gefunden. Parkes erzeugte diesen Stoff durch Mischen von Schießbaumwolle mit entwässerter Holznaphtha unter Zusatz von Rizinus- oder Baumwollsamöl; durch Beimengung einiger Prozente Chlorschwefel erhielt der Erfinder eine in der Wärme teigige Masse, die sich durch Einführung von Farben beliebig gefärbt herstellen ließ. Die hohen Herstellungskosten des neuen Produktes machten aber bald die Fabrikation unmöglich und der Erfinder gab die Sache auf. Das nun bald darauf von Amerika aus in den Handel kommende Zelluloid, das damals auch unter dem Namen „Parkesin“ und „Lithoxyl“ verkauft wurde, hat sich hingegen rasch und mächtig Bahn gebrochen.

Wir können das Zelluloid als eine Lösung von Nitrozellulose in Kampfer bezeichnen. Wahrscheinlich ist es eine sehr innige Mischung der beiden Stoffe, keine eigentliche chemische Verbindung, wir müssen aber bemerken, daß über die chemische Natur des Zelluloids bis heute nichts bekannt ist. Daß wahrscheinlich keine chemische Verbindung vorliegt, geht aus dem Verhalten von Zelluloid beim Brennen hervor, es brennt rasch ab und entwickelt dabei starken Dampf von frei werdendem Kampfer. Aus den vorgeführten Proben von ungefärbtem Zelluloid sahen Sie, hochgeehrte Anwesende, daß unser Stoff durchsichtig, fast farblos oder gefärbt, dann oft undurchsichtig, von hornartiger Beschaffenheit und großer Elastizität ist. Zelluloid ist schwer zerbrechbar, läßt sich aber in dünnen Blättern leicht mit der Schere zerschneiden; es läßt sich sägen, feilen, drehen u. s. w. und hochglänzend polieren, ist also genau so bearbeitbar wie Horn. Fast alles Zelluloid zeigt schon unter gewöhnlichen Verhältnissen einen schwachen Geruch nach Kampfer infolge seines Gehaltes an diesem Körper, zumindest tritt der Kampfergeruch beim Reiben hervor. Daran können Waren aus Zelluloid meist leicht erkannt werden, doch sei hier gleich erwähnt, daß man heute auch an Stelle des Kampfers andere wenig oder gar nicht riechende Substanzen in der Zelluloidfabrikation anwendet.

Für die Herstellung zahlreicher Gegenstände aus Zelluloid ist seine Eigenschaft höchst wichtig, beim Erwärmen auf etwa 125°C . weich und plastisch zu werden, so daß es sich in diesem Zustande in jede Form bringen

oder zu ganz dünnen Blättern auswalzen läßt. Auch schon in heißem Wasser von 70—100° wird Zelluloid so biegsam, daß man ihm manche Formen geben kann. Bei stärkerem Erhitzen auf 140° wird Zelluloid undurchsichtig und beginnt sich, noch ein wenig stärker erhitzt, plötzlich unter starker Rauchentwicklung zu zersetzen. Durch Druck oder Schlag wird hingegen keine Zersetzung veranlaßt, also kann man nicht von einer Explosibilität des Zelluloids sprechen. Zelluloid ist sehr brennbar, an einer Flamme entzündet, brennt es rasch mit rußender Flamme ab und entwickelt dabei, wie oben gesagt, starken Rauch und Geruch nach Kampfer. Es scheint, daß die Nitrozellulose hierbei mit Hilfe ihres eigenen Sauerstoffes verbrennt, während der Kampfer infolge der entstehenden Wärme verdampft. Die leichte Brennbarkeit unseres Stoffes bedingt selbstverständlich eine gewisse Vorsicht beim Gebrauche von Zelluloidgegenständen. Man hüte sich, mit ihnen einer Flamme nahezu kommen! In chemischer Beziehung ist Zelluloid ziemlich beständig, von Wasser, von verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht angegriffen, nur konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen es langsam. Hingegen wird es von Spiritus, Äther und manchen anderen chemischen Flüssigkeiten merklich angegriffen oder gelöst, wovon noch bei den Anwendungen des Zelluloids die Rede sein soll.

Für die außerordentlich vielseitige Verwendbarkeit des Zelluloids ist außer seiner vorzüglichen Elastizität die Eigenschaft wichtig, daß es sich in erwärmtem Zustande mit allen möglichen Färbemitteln, auch Metallpul-

vern u. s. w. innig vermengen läßt, so daß sich dadurch zahlreiche natürliche Rohstoffe nachahmen oder verschiedene neue Effekte erzielen lassen. Das fertige Zelluloid vermag aber auch Farbstofflösungen aufzunehmen, so daß sich Gegenstände nachträglich bemalen lassen. Man macht von dieser Eigenschaft z. B. bei der Imitation von Schildpatt ausgiebig Gebrauch.

Die Materialien zur Erzeugung von Zelluloid sind nach dem schon Gesagten Nitrozellulose und Kampfer. Man benützt für die Zelluloidfabrikation gute Kollodiumwollen, wie sie auch für die Darstellung von künstlicher Seide verwendet werden, aus gereinigter Baumwolle, Holzzellulose oder Seidenpapier erzeugt. Nach dem Verfahren des Erfinders des Zelluloids, Hyatt, verwendet man dünnes Seidenpapier, das mittels eigener Maschinen feiner zerkleinert wird. Die erhaltene Papiermasse wird in flachen Behältern mit einem auf 26—32° C. erwärmten Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure innig verührt, dann einige Zeit stehen gelassen, bis die Nitrierung vollendet ist. Andere Verfahren zur Herstellung der Nitrozellulose wurden von V. Tribouillet und L. A. de Besancle in Paris, von Mowbray in North-Adams und anderen angegeben. Ich will mich hier damit begnügen, nur auf einige einschlägige Werke hinzuweisen¹⁾, denn ich muß fürchten, Sie durch eingehende Besprechung aller

¹⁾ Dr. F. Böckmann: Das Zelluloid, II. Auflage. Wien, Hartleben, 1894. Dr. Josef Bersch, Zellulose und Zelluloidprodukte. Wien, Hartleben, 1904.

Methoden zu ermüden. Die nach irgend einem Verfahren gewonnene Nitrozellulose muß noch durch Waschen von allen Säurespuren befreit werden.

Der zweite Rohstoff für die Zelluloidbereitung ist der Ihnen allen bekannte Kampfer, und zwar der gewöhnliche oder japanische Kampfer, der aus dem Holze des auf den japanischen Inseln und in einigen Teilen Chinas einheimischen Kampferbaumes (*Cinnamomum Camphora*) gewonnen wird. Das zerkleinerte Holz wird in einem umgestürzten Bottich, der sich über einer flachen Schale mit kochendem Wasser befindet, den aufsteigenden Wasserdämpfen ausgesetzt, sie führen den flüchtigen Kampfer und das neben ihm vorhandene Kampferöl mit sich in einen sehr einfachen, aus mehreren Kästen bestehenden Kühlapparat. Hier sammeln sich Kampfer und Kampferöl an. Der rohe Kampfer wird teils in Europa, teils in Japan selbst durch Sublimieren in großen Glaskolben gereinigt und bildet eine weiße, durchscheinend kristallinische Masse von bekanntem Geruche. Der raffinierte Kampfer kommt in konkav-konvexen Kuchen, die in der Mitte eine Öffnung haben, in den Handel, das japanische Erzeugnis in Form von viereckigen Täfelchen.

Bei der Erzeugung des Zelluloids hat man die Kollodiumwolle mit dem Kampfer in innige Verbindung zu bringen. Dazu können zwei Wege eingeschlagen werden, nämlich nur Anwendung von Wärme und Druck oder Vereinigung auf kaltem Wege unter Benützung von Lösungsmitteln, welche nachträglich wieder aus dem Zelluloid entfernt werden müssen. Das ältere Verfahren,

welches von Hyatt angegeben wurde, geht den ersten Weg. Die gereinigte Nitrozellulose wird fest zusammengepreßt, dadurch größtenteils entwässert und mit Kampfer gemengt (vollständiges Trocknen wäre bei der großen Feuergefährlichkeit der Nitrozellulose nicht tunlich). Das Mischen geschieht durch besondere Knetmaschinen, wobei gleichzeitig Farben und Füllstoffe der Masse einverleibt werden, um sofort gefärbte Produkte zur Nachahmung von Elfenbein, Korallen u. a. zu erhalten. Das Mengenverhältnis soll 1 Teil Kampfer zu 2 Teilen Nitrozellulose sein, wobei ich gleich erwähnen will, daß die genaue Methode der Fabrikation von Zelluloid in allen Erzeugungsstätten als Geheimnis gehütet wird. Die geknetete Masse wird zuletzt bei $120\text{--}130^{\circ}$ gepreßt und vollständig getrocknet, sie kann gleichzeitig in geeigneten Formen zu Tafeln, Stäben, Kugeln und anderen Gestalten gebildet werden. Eine Abänderung des Verfahrens besteht darin, daß man anstatt Kampfer in fester Form eine Lösung desselben in Alkohol benützt, sonst aber im großen und ganzen ähnlich vorgeht. Der Alkohol wird durch Abdunsten aus dem fertigen Erzeugnisse entfernt, was jedoch niemals vollständig gelingt, so daß dieses Verfahren wenig angewendet werden dürfte.

Der zweite oben angedeutete Weg, die Herstellung des Zelluloids auf kaltem Wege, besteht darin, daß Kollodiumwolle in Steingutgefäßen mit Äther übergossen und hierauf eine gewisse Menge Kampfer zugesetzt wird (Verfahren von Magnus in Berlin). Von Zeit zu Zeit wird umgerührt, dann aber sofort das Gefäß wieder zu-

gedeckt, um die Verdunstung des Äthers möglichst zu verhindern. Es leuchtet ein, daß der Prozeß größte Vorsicht verlangt, da man es mit einem überaus flüchtigen und leicht entzündlichen Stoffe, dem Äther, zu tun hat. Daher läßt man auch die Fenster des Arbeitsraumes weit geöffnet, um die Bildung eines explosibeln Gemisches von Ätherdampf und Luft zu erschweren. Nach der freiwilligen Verdunstung des Äthers bleibt in den Gefäßen eine gallertartige Masse zurück, welche man solange bearbeitet, bis sie plastisch geworden ist; sie bleibt einige Tage an der Luft liegen und dann werden die erstarrten Platten warm und unter hohem Druck zwischen Eisen- und Zinkplatten gepreßt. Ein großer Übelstand dieser Fabrikationsmethode besteht in dem Arbeiten mit dem so feuergefährlichen Äther und besonders darin, daß man den Ätherdampf in die Luft entweichen läßt, was ja das Verfahren erheblich verteuert.¹⁾ Eine neuere, in ihren Details noch unbekannte Methode zur Herstellung von Zelluloid verwendet an Stelle des so flüchtigen Äthers den wenig flüchtigen Holzgeist (Methylalkohol).

Ehe ich zur Verarbeitung des Zelluloids übergehe, will ich nur bemerken, daß man vielfach versucht, den teuern und durch seinen Geruch vielen Menschen unangenehmen Kampfer durch billigere oder geruchlose Stoffe zu ersetzen, um auch geruchloses Zelluloid zu erzeugen.

¹⁾ Dr. J. Bersch schlägt in seinem früher zitierten Buche ein Verfahren vor, um den Äther größtenteils wiederzugewinnen. Ob das Verfahren durchführbar ist oder gar schon in der Praxis angewendet wird, ist nicht gesagt.

Einen vollständigen Ersatz vermag wohl das billige Naphthalin, das wohlbekannte Teerprodukt, zu bilden, doch ist dessen Geruch den meisten Leuten noch viel unangenehmer als der des Kampfers. Man hat aber eine große Reihe künstlicher organischer Verbindungen vorgeschlagen, unter anderm Naphthylazetat, Formanilid, Benzanilid, Azetoluid,¹⁾ am meisten soll, wie mir von befreundeter Seite erzählt wurde, Naphthalindisulfosäure benützt werden. Bisher scheint ein vollständiger und in jeder Weise befriedigender Ersatz für Kampfer noch nicht gefunden zu sein.

Dem Übelstande, daß Zelluloid sehr leicht brennbar ist, darum die Waren daraus als sehr feuergefährlich bezeichnet werden müssen, sucht man auf verschiedene Weise abzuhefen. Besonders soll nach dem Verfahren von Hagemann & Komp.²⁾ schwer verbrennliches Zelluloid entstehen, wenn spirituslösliche Metallsalze dem Zelluloidbrei zugesetzt und dann durch Zusatz von Alkali die Metalle als Hydrooxyde ausgefällt werden. Das Verfahren von Asselot,³⁾ welches in Zumischung von Magnesiumchlorid zu einer Lösung des Zelluloids in Azeton und Eintrocknen des Gemisches besteht, soll sogar unverbrennliches Zelluloid ergeben.

¹⁾ Wagner-Fischer, Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie 1895, S. 1088.

²⁾ D. R. P. 99.577, Wagner-Fischer, Jahresbericht 1898, S. 1203.

³⁾ D. R. P. 93.797, Wagner-Fischer, Jahresbericht 1897, S. 1103.

Das Zelluloid läßt sich auf die mannigfaltigste Weise färben und mit zahlreichen Zusätzen versehen, wodurch eben die vielseitigen Nachahmungen möglich sind. Am einfachsten ist die Färbung bei der Bereitung des Zelluloids, indem man in die noch flüssige Zelluloidmasse Lösungen von Teerfarben gleichmäßig einrührt. Doch können auch fertige Zelluloidplatten, ja sogar daraus hergestellte Gegenstände durch Einlegen in Farbstofflösungen vollständig gefärbt werden, denn das Zelluloid nimmt langsam die Farben in sich auf. Z. B. färbt Pikrinsäure das Zelluloid schön gelb, eine ammoniakalische Lösung von Cochenille färbt es rot, Indigkarmin tiefblau. Auch durch Fällungsvorgänge lassen sich an den Gegenständen Färbungen im Zelluloid erhalten; z. B. wird Zelluloid zuerst in eine Lösung von Eisenchlorid, dann in gelbes Blutlaugensalz gebracht, so tritt eine prächtige blaue Färbung ein. Blauholzextrakt und Eisenvitriol färben es schwarz. Die Nachahmung von Schildpatt wird in der Weise erreicht, daß man dem Zelluloid durch Pikrinsäure und etwas Anilinbraun zuerst eine braungelbe Grundfarbe gibt und dann die Gegenstände oberflächlich mit einer Mischung von Anilinbraun und Fuchsin durch Bemalen mit Flecken und Streifen versieht, wie sie der echten Ware eigentümlich sind. Derartige Imitationen werden heute mit außerordentlichem Geschick hergestellt, so daß es schwierig ist, die Nachahmung von echter Ware ohne genaue Untersuchung zu unterscheiden.

Um Zelluloid undurchsichtig zu machen, mischt man bei der Erzeugung feinpulverige weiße Stoffe zu,

besonders Kreide, Magnesia oder Talk, auch, um das Gewicht gleichzeitig zu erhöhen, schwefelsaures Baryum oder Zinkweiß. Wird nur wenig des Füllstoffes beige-
setzt, so erscheint das Zelluloid milchig getrübt. Schichtet man viele dünne Platten von milchweißem, also noch durchscheinendem Zelluloid mit weißen undurchsichtigen Platten abwechselnd aufeinander und walzt sie unter Erwärmen kräftig, so läßt sich dadurch eine vorzügliche Nachahmung von Elfenbein erzielen, besonders wenn man die erzeugte Platte hin- und herbiegt, so daß die feinen durchscheinenden und undurchsichtigen Schichten etwas gekrümmt werden, wie es der natürlichen Struktur des Elfenbeins entspricht; besonders das Elfenbein-Xylo-
nite einer englischen Fabrik ahmt den echten Rohstoff in überraschender Weise nach. Wird durch Füllstoffe undurchsichtig weiß gemachtes Zelluloid gleichzeitig mit Farben gefärbt, so entstehen die Imitationen von Korallen, von Malachit u. s. w. Auch der wolkige Bernstein wird heute in höchster Vollendung durch Zelluloid nachgeahmt. In den spezifischen Wiener Industrien werden namentlich Bernsteinzelluloid für Mundstücke von Zigarrenspitzen, Schildpattzelluloid für Fächer, Kämmen, Haarnadeln u. s. w. und Elfenbeinzelluloid in dünnen Platten für Bucheinbände und für Distinktionssterne des Militärs verwendet.

Die Eigenschaft des Zelluloids, in der Wärme zwischen 70 und 100⁰ sehr zu erweichen, ja sogar wachsähnliche Biagsamkeit anzunehmen, ermöglicht durch Pressen unzählige Gegenstände herzustellen. Besonders werden hohle Körper durch geeignete Preß- oder Präge-

vorrichtungen geformt. Z. B. erzeugt man auf solche Weise Halbkugeln, die man zu den bekannten Spielbällen zusammensetzt, oder zahlreiche Tierfiguren als Spielsachen für Kinder. Röhren aus Zelluloid lassen sich einfach dadurch erzeugen, daß eine erwärmte Zelluloidplatte um einen Zylinder als Kern gelegt und an den Rändern entweder nur fest zusammengepreßt oder mit einer Zelluloidlösung vollständig verkittet wird. Für die Fabrikation der beliebten Zelluloidkämme werden Zelluloidplatten derart gewalzt, daß sie auf einer Seite, dem Rücken des Kammes entsprechend, dicker sind, dann stanzt man den Kamm nach dem gewünschten Umriß heraus und schneidet die Zähne mittels eigener Maschinen, wie sie auch in der Gummikammfabrikation gebraucht werden, heraus.

Diese wenigen Beispiele mögen Ihnen, hochgeehrte Anwesende, genügen, um sich ein Bild von der mannigfachen Verarbeitungs- und Anwendungsweise unseres Stoffes zu machen. Nur einige besondere Anwendungen will ich noch andeuten; z. B. hat man Zelluloid zur Herstellung von Klichees von Buchsätzen oder von Holzschnitten sowie von Stampiglien zu benützen versucht, denen man große Dauerhaftigkeit nachrühmt, ferner zur Anfertigung der Gaumenplatten von künstlichen Gebissen, zu denen gewöhnlich Hartgummi benützt wird; beide Anwendungen scheinen sich jedoch nicht einzubürgern. Sehr bekannt ist die sogenannte Gummiwäsche, die in Wirklichkeit aus Zelluloid gefertigt wird. Sie läßt sich, wie bekannt, leicht mit Seifenwasser und einer Bürste reinigen. Zu ihrer Erzeugung wird eine durch Füllstoffe

rein weiß gefärbte Zelluloidmasse zu dünnen Platten ausgewalzt, die man nach der Form der Krägen und Manschetten zuschneidet. Von einem aus feiner Leinwand bestehenden Hemdkragen, beziehungsweise anderen Wäschestücken, nimmt man einen Gipsabguß, nach welchem man aus Letternmetall Hohlformen abnimmt. In diese werden die ausgeschnittenen Zelluloidplatten warm eingepreßt, wodurch sie auf ihrer Oberfläche genau die bezeichnende Struktur von Leinwand annehmen.

Die Löslichkeit des Zelluloids, beziehungsweise seiner Rohmaterialien Kollodiumwolle und Kampfer, in manchen organischen Lösungsmitteln hat dazu geführt, vorzügliche Lacke daraus herzustellen. Besonders dient als Lösungsmittel ein Gemenge von Alkohol und Amylacetat (Birnäther), daher haben solche Lacke einen scharfen, birnenartigen Geruch. Sie sind unter Namen wie **Zaponlack**, **Viktorialack**, **Kristalline** u. s. w. bekannt und werden namentlich als farblose Lacke für Silber- und andere Metallwaren benützt. Ein derartiger, völlig unsichtbarer Überzug schützt die Metallgegenstände vor Einwirkung der Luft. Färbige Zelluloidlacke bringen auf Metallen recht hübsche Wirkungen hervor, auch Papierblumen werden damit lackiert und nehmen dadurch den Staub nicht an, lassen sich sogar abwaschen. Man hat sogar vorgeschlagen, derartige Lacke zum Überziehen der Eisenbeschläge von Schiffen zu benützen, um sie gegen die schädlichen Einflüsse des Seewassers zu schützen.

Die Nitrozellulose gestattet jedoch noch andere Anwendungen, welche hier nicht übergangen werden dürfen.

So hat man mit Erfolg versucht, zelluloidähnliche Erzeugnisse ohne Anwendung von Kampfer herzustellen, indem man nach dem Verfahren von W. F. Reid¹⁾ die Nitrozellulose in nitriertem, d. h. mit Salpetersäure behandeltem Leinöl oder Rizinusöl auflöst. Durch Auflösen von Nitrozellulose in Holzgeist (Methylalkohol) wurde von Annison²⁾ unter Zusatz von Rizinusöl und Kampfer das sogenannte **Pegamoid** erzeugt. Es dient, ebenso wie das ähnliche **Pluviosin**, dazu, Geweben, besonders Tischdecken, Möbelstoffen und Tapeten, ein glänzendes, dichtes oder lederartiges Aussehen zu geben und sie wasser- und säurebeständig zu machen. Man erzeugt daraus vorzügliche Nachahmungen von Leder für Luxusgegenstände und Bucheinbände. Besonders zum Ersatz der teuern Ledertapeten durch entsprechend starke und gepreßte Papiertapeten wird Pegamoid mit vorzüglichem Erfolge angewendet, die Imitation ist von echten Ledertapeten kaum zu unterscheiden und ebenfalls außerordentlich haltbar. Ein besonders zu ausgiebiger Appretur von Stoffen geeignetes ähnliches Produkt ist das von Cadoret angegebene **Textiloid**.³⁾

Um das bisher gegebene Bild der aus Zellulose darstellbaren Stoffe zu vervollständigen, muß ich noch zweier Körper gedenken, die erst in neuerer Zeit bekannt ge-

¹⁾ D. R. P. 96.365, Wagner-Fischer, Jahresbericht 1898, S. 1197.

²⁾ D. R. P. 93.106 und 112.097, Jahresbericht 1896 und 1897.

³⁾ Französisches Patent 256.854.

worden sind und auch schon einige praktische Verwendung haben sollen, nämlich der **Viskose** und des **Viskoids**. Zuerst wurden diese Stoffe von Ch. Cross, E. Bevan & Breadle in London hergestellt.¹⁾ Wird gereinigte Zellulose mit Natronlauge behandelt, so quillt sie stark auf und wird für Farbstoffe besser aufnahmefähig; man nannte die entstehende Substanz Alkali-Zellulose. Darauf beruht das heute in der Baumwollindustrie viel benützte Merzerisieren, das eine wesentliche Verschönerung der Baumwolle bedingt²⁾. Wird derartig gequollene Zellulose mit Schwefelkohlenstoff gemengt, so quillt die Masse noch stärker und wird nach kurzer Einwirkung in Wasser vollkommen löslich. Die erhaltene Lösung ist außerordentlich schleimig und wurde daher von den Erfindern „Viskose“ genannt. Sie wird chemisch als xanthogensaurer Zelluloseester oder Sulfokarbonsäure-Zellulose (richtiger die Natriumverbindung derselben) bezeichnet. Werden Gewebe mit der Lösung imprägniert, so erhalten sie nach dem Trocknen besondere Steifheit und schönen Glanz. Gießt man Viskose auf eine horizontale Glasplatte, so verdunsten die Lösungsmittel und es bleibt eine dünne, durchsichtige Haut zurück, welche bei Erwärmung auf 100° sich in Wasser unlösliche Zellulose verwandelt. Auf diese Weise können dünne Häutchen, „Films“, für photographische Zwecke erzeugt werden oder man kann nach dem Vorschlage des Erfinders

¹⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1893; D. R. P. 70.999.

²⁾ Siehe den oben zitierten Vortrag „Über Surrogate der Seide“.

Ch. H. Stearn¹⁾ durch Ausspritzen der Lösung aus dünnen Glasröhrchen eine besondere Art von Kunstseide, „Viskoseseide“, herstellen. Für diese Anwendungen muß ein gewisses Reinigungsverfahren der Viskose angewendet werden, die nach dem Verfahren des „Viskose Sydikate Limited“ in Behandlung der rohen Viskose mit verdünnten organischen Säuren besteht. Durch darauffolgende Einwirkung von Alkohol wird die Viskose als lederartige Masse abgeschieden, welche aber in Wasser ohne Rückstand löslich ist. Die Substanz wird in der Appretur und im Zeugdruck als Verdickungsmittel von Farben, auch in der Papierfabrikation und Tapetenerzeugung als Steifungsmittel benützt. Durch Erstarren der Viskose entsteht das „Viskoid“, es hat manche Eigenschaften, besonders die hornartige Beschaffenheit, Elastizität, Farb- und Füllbarkeit und Durchsichtigkeit mit Zelluloid gemeinsam, bietet diesem gegenüber aber den Vorteil, gar nicht feuergefährlich und billiger herstellbar zu sein. Es ist möglich, daß der neue Stoff dem Zelluloid in mancher Hinsicht Konkurrenz bereiten wird, bisher scheint seine industrielle Benützung noch gering zu sein.

Zum Schlusse möchte ich Ihre Aufmerksamkeit, hochgeehrte Anwesende, noch auf einen zelluloidähnlichen Stoff lenken, der unter dem Namen **Galalith** neuestens auf dem Markte erscheint; er hat jedoch mit Zelluloid sowie mit der Zellulose überhaupt weder nach Abstammung noch nach Zusammensetzung etwas gemeinsam,

¹⁾ 1898, D. R. P. 108.511.

scheint aber berufen zu sein, wegen seiner vorzüglichen Eigenschaften vielfach an Stelle des Zelluloids und anderer ähnlicher Stoffe angewendet zu werden. Der von den Erzeugern, den vereinigten Gummiwarenfabriken Harburg-Wien, gewählte Name leitet sich von dem griechischen *gala* = Milch und *lithos* = Stein ab, besagt also „Milchstein“ und deutet an, daß der neue Stoff aus Milch hergestellt wird, nämlich aus dem Kasein oder Käsestoff der Magermilch. Bekanntlich wird in großen Molkereien ein Teil der Milch durch Zentrifugieren zur Gewinnung von Rahm und Süßbutter benützt. Die hierbei abfallende „Magermilch“ enthält neben Milchzucker und Salzen den Käsestoff gelöst, durch Zusatz von Säure oder gewisser Mineralsalze wird der letztere in Form von Flocken gefällt. Das auf solche Weise gewonnene Kasein steht seit längerer Zeit als Appreturstoff und als Verdickungsmittel für Farben in Anwendung. Zuerst zeigte im Jahre 1896 O. Schönfeld,¹⁾ daß man durch Behandlung von Kasein mit Soda oder anderen Lösungsmitteln eine Masse erhalten kann, die sich mittels dampferhitzter Formen zu einer Masse pressen läßt, welche knochen- oder zelluloid-ähnlich ist.

Das Kasein der Milch kann durch Zusatz von Säuren oder von Lab aus Kälbermagen als flockiger (käsiger) Niederschlag ausgefällt werden, es ist gleichbedeutend mit dem bekannten Topfen; bei Anwendung von Lab

¹⁾ Wagner-Fischer, Jahresbericht 1896, S. 1067. D. R. P. 85.886.

bleibt eine süße „Molke“ übrig, aus der man noch den Milchzucker gewinnen kann oder die sich als Viehfutter gebrauchen läßt. Derartig gefälltes, trockenes Kasein bildet, wie Sie an der vorgezeigten Probe sehen, eine bröckelige, gelblichweiße Masse, welche sich unschwer zu feinem Pulver vermahlen läßt; sie ist in ammoniakalischem oder schwach alkalischem Wasser unvollkommen löslich, man erhält stets trübe, auch durch Filtrieren nicht klärbare Massen.¹⁾ Vor wenigen Jahren hat nun Adolf Spitteler in Prien in Oberbayern auf folgende Beobachtung hin ein Patent genommen: Wird technisches Kasein mit dem 13fachen Gewicht Wasser gemischt und hierzu eine um vieles größere Menge von Ätznatronlösung gefügt, als zur einfachen Lösung des Kaseins nötig wäre, so entsteht eine vollkommen wasserklare Lösung des Stoffes, welche sich von den als weißlicher Schleim vorhandenen Unreinigkeiten gut trennen läßt²⁾. Durch Zusatz von Säure zu der reinen Kaseinlösung entsteht natürlich ein Niederschlag von völlig reinem Kasein, der nach dem Trocknen durchsichtig und hart ist und, wie es in der Patentschrift heißt, „zu künstlichem Bernstein, Jet u. dgl. verarbeitbar ist“. Derartige Erzeugnisse sind aber spröde und werden in Wasser ganz weich. In einem späteren Patente³⁾ hat nun Spitteler in Gemeinschaft

¹⁾ Lundberg, Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie, Bd. 6, S. 13.

²⁾ D. R. P. 115.681, Wagner-Fischer, Jahresbericht 1901, S. 567.

³⁾ D. R. P. 127.942.

mit W. Krische in Hannover ein Verfahren zur Erzeugung hornartiger Massen aus Kasein sich geschützt; es beruht auf der Behandlung der oben beschriebenen, aus alkalischen Lösungen gefällten Kaseinniederschläge mit dem unter anderem als ausgezeichnetes Desinfektionsmittel bekannten Formalin (chemisch gesprochen Formaldehyd). Das gefällte Kasein muß aber vorher durch starken Druck entwässert werden, was sogleich in Formen geschehen kann, bis die gepreßte Masse fest und durchscheinend, bei Benützung ganz reinen Kaseins sogar durchsichtig geworden ist. Nach der Einwirkung des Formalins haben die Erzeugnisse nach Härte und Bearbeitbarkeit vollkommen die Eigenschaften von Naturhorn und nehmen selbst bei monatelangem Liegen in Wasser kaum mehr davon auf als der natürliche Rohstoff. Dem Kasein lassen sich vor dem Pressen durch Kneten beliebige Farbe- und Füllstoffe, z. B. Erdfarben, Bronzepulver, Korkpulver, einverleiben, so daß auf diese Art die mannigfachsten Erzeugnisse hergestellt werden können. Die Patentschrift enthält eine Reihe von Beispielen, wie bei der Erzeugung einiger dieser neuen Stoffe vorgegangen werden kann; z. B. fällt man das Kasein aus der ursprünglichen Lösung durch Nickelsulfat, filtriert das Gerinnsel durch ein Tuch, preßt es und behandelt mit Formalin, so entsteht eine schön grüne, hornähnliche und sehr polierbare Substanz; bei Verwendung von Kupfervitriol zur Füllung bekommt man unter sonst gleichen Bedingungen eine grünlich-blaue Masse.

Die beschriebenen Patente wurden von den „Ver-
einigten Gummiwarenfabriken Harburg-Wien“ erworben
und durch ein Zusatzpatent¹⁾ vervollständigt, nach wel-
chem an Stelle von Natronlauge zur Lösung des Kaseïns
mit Vorteil Soda oder andere kohlen-saure Alkalien be-
nützt werden können. Die Fabriken haben seit etwa
einem Jahre die Erzeugung des neuen Stoffes im großen
begonnen und ihm den Namen „Galalith“ gegeben. Nach
einer freundlichen Mitteilung der Fabriksdirektion in
Wimpassing (bei Ternitz, N.-Ö.) wird das rohe Kaseïn
hauptsächlich aus Böhmen, Mähren und Ungarn bezogen,
wo in den betreffenden Molkereien nur die Magermilch
durch Lab ausgefällt wird. Die Erzeugung von Platten
aus Galalith geschieht auf hydraulischen Pressen, von
Stäben und Röhren mittels besonders gebauter Schlauch-
maschinen. Die Fabriken sind heute schon imstande
täglich 1000—2000 *kg* Kaseïn zu verarbeiten, also eine
Jahresleistung von etwa 600.000 *kg* Galalith zu erzielen.

Wie Sie, hochgeehrte Damen und Herren, aus den
hier aufliegenden zahlreichen Proben von Galalith sehen,
welche mir von der genannten Fabrik in einer prächtigen
Kollektion gütigst überlassen worden sind, wird die neue
Ware in allen erdenklichen einfachen Farben und reizenden
bunten Marmorierungen hergestellt; sie bietet da-
durch einen guten Ersatz für Elfenbein, Schildpatt, Bern-
stein, Korallen, Hartgummi u. s. w., gestattet aber auch
eine ganze Reihe neuer schöner Effekte. In der Fabrik

¹⁾ D. R. P. Nr. 141309.

selbst werden sehr hübsche gelbliche oder färbige Kämme, Rücken für Bürsten, Haarnadeln u. dgl. erzeugt, die gegenüber ähnlichen Erzeugnissen aus Zelluloid und Hartgummi den Vorteil haben, weder leicht brennbar zu sein, noch beim Reiben elektrisch zu werden. In Drechslereien und Kurzwarenfabriken, besonders in Nürnberg, stellt man heute schon Messerhefte, Stock- und Schirmgriffe, Zigarrenspitzen, Schmucksachen, Dominosteine, Schachfiguren und hunderterlei andere Dinge aus Galalith her. Die Ware läßt sich wie Horn pressen und biegen, wird von Ölen, Benzin oder Äther nicht, von Säuren nur wenig angegriffen und, was gegenüber dem Zelluloid, gegen welches das Galalith in Konkurrenz tritt, am meisten ins Gewicht fällt, es ist völlig geruchlos und verbrennt nur sehr schwer, ist also absolut nicht feuergefährlich; auch bei der Darstellung des neuen Stoffes entfallen alle gefährlichen Stoffe. Hält man Galalith in eine Flamme, so verkohlt es nur unter Entwicklung des bekannten unangenehmen Geruches nach verbranntem Horn, den ja alle Eiweißstoffe zeigen.

Durch das Galalith wurde eine ganz neue Industrie geschaffen; sie wird infolge des Umstandes, als die wenig wertvolle Magermilch der Molkereien hierdurch ein neues großes Absatzgebiet findet, voraussichtlich auch für die Landwirtschaft von großem Nutzen werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [44](#)

Autor(en)/Author(s): Hassack Karl (Carl)

Artikel/Article: [Über Zelluloid und verwandte Erzeugnisse. 39-77](#)