

Zur Beurtheilung des Colophoniums.

Von

Dr. Karl Dieterich-Helfenberg.

Bei Durchsicht der Litteratur sowohl über die Zusammensetzung, wie über die Prüfung des Colophoniums sind mir zwischen den Autoren verschiedener Zeiten und Länder eine grosse Menge Widersprüche, in einzelnen Lehrbüchern auch gewisse Ungenauigkeiten und irrthümliche Angaben über das Capitel des „Harzes“ aufgefallen. Ich glaube die Widersprüche vor Allem darauf zurückführen zu sollen, dass die Untersuchung dieses Harzkörpers in jedem Falle schwierig war und, da die Säuren desselben äusserst leicht veränderlich sind, auch bei Anwendung verschiedener und indifferenter Methoden — je nach Umständen — immer wieder andere Körper — polymere und isomere — zu Tage gefördert hat. Ebenso sind die jetzt vorhandenen Analysenresultate und Constantenbestimmungen (Säurezahl, Schmelzpunkt, spec. Gewicht, Ester-, Verseifungs-, Jodzahl) und die Eigenschaften der verschiedenen Sorten von Colophonium theilweise recht grossen Schwankungen und Unklarheiten unterworfen. Es sei mir deshalb gestattet, die äusseren Eigenschaften des Colophoniums, seine Prüfung, Werthbestimmung und seine Bestandtheile einer sichtenden und kritischen Besprechung zu unterwerfen und vor Allem Vorschläge zur einheitlichen Beurtheilung zu machen.

In erster Linie einige Worte über die Löslichkeitsverhältnisse. Nach Moeller ist dasselbe in warmem Alkohol völlig löslich¹⁾, nach Benedict-Ulzer²⁾ ist es in Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen leicht löslich (1 Th.: 10 Th. 70proc. Alkohol). Weiterhin ist es nach diesen Autoren löslich in Methylalkohol, Amylalkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl und zum grössten Theil löslich in Petroläther. Nach E. Dieterich³⁾ ist es völlig löslich in Alkohol von 90 Proc., Äther, Chloroform, Essigäther, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, in Petroläther dagegen nur theilweise (96,79 Proc.). Ebenso beschreibt Flückiger⁴⁾ die Löslichkeitsverhältnisse des Colophoniums. Nach Berg⁵⁾ löst sich Colophonium in Alkohol, Äther, ätherischen Ölen und nur theilweise in Steinöl. Nach E. Schmidt⁶⁾ löst sich Colophonium

leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, in Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Benzin nur theilweise. Man ersieht hieraus, dass sich betreffs Löslichkeit des Colophoniums in Schwefelkohlenstoff und Benzin und Petroläther die Meinungen entgegenstehen. Was die Löslichkeit des Colophoniums in Schwefelkohlenstoff betrifft, so ist nach meinen Erfahrungen eine völlige Löslichkeit anzunehmen. Anders bei Benzin und Petroläther. Im letzteren ist Colophonium sogar nur mit verhältnissmässig hohem Rückstand löslich, wie folgende von mir angestellte Rückstandsbestimmungen zeigen mögen:

	In Petroläther unlöslich Proc.
Weisses Colophonium	5,64
Gelbes	4,89
-	5,28
-	3,51
-	3,41
Roths	4,60
-	6,70
-	4,87

Es schwanken also die Zahlen für den in Petroläther unlöslichen Rückstand des Colophons zwischen 3 und 7 Proc. Man darf durchschnittlich 5 bis 5,5 Proc. annehmen. Derartige Zahlen, wie sie kürzlich in dieser Zeitschrift⁷⁾, nämlich bis 20 Proc. unlösliche Antheile, mitgetheilt wurden, dürften wohl mit grosser Vorsicht aufzunehmen sein. Wahrscheinlich lag ein mit sonstigen Fremdkörpern stark verunreinigtes Colophon vor. Folgende Löslichkeitsverhältnisse sind nach meinen Erfahrungen die den Thatsachen entsprechenden:

Colophonium ist unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem Wasser (besonders die dunklen Sorten, die Protocatechusäure enthalten). Löslich und zwar völlig ist Colophonium in Alkohol von 60 bis 96 Proc. in Terpentinöl, ätherischen Ölen, Aceton, Äther, Chloroform, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff. Nur theilweise löslich ist dasselbe in Benzin, Petroleum, Petroläther.

Die einzelnen Sorten, welche durch die Farbe von ganz hell bis dunkelrothbraun unterschieden sind und je nach der Dauer der Erhitzung hervorgerufen werden und je nach der hellen oder dunklen Farbe werthvoll oder weniger werthvoll sind, unterscheiden sich ausser im Äusseren analytisch so gut wie gar nicht. Nur enthalten die dunklen Sorten gewisse Mengen Protocatechusäure, die bei der trocknen Destillation (eine solche ist ja schliesslich die zu starke Er-

¹⁾ Pharmakognosie S. 394.

²⁾ Benedict-Ulzer, Analyse der Fette S. 211.

³⁾ Erstes Decennium der Helfenberger Annalen.

⁴⁾ Pharmakognosie des Pflanzenreiches S. 106.

⁵⁾ Pharmakognosie des Pflanzenreiches S. 523.

⁶⁾ Organische Chemie S. 1174.

⁷⁾ Diese Zeitschrift 1898 No. 34.

hitzung) entstehen. Kocht man sehr dunkle Sorten Colophon mit heissem Wasser aus, so erhält man infolgedessen bei dunklen Sorten mit Eisenchlorid im Filtrat eine intensivere Reaction, als wie bei hellen Sorten.

Was die sonstigen Bestandtheile des Colophoniums betrifft, so gehen auch hierin die Ansichten und Befunde einzelner Autoren vielfach auseinander, gar nicht zu reden von den Widersprüchen über die Bestandtheile der trocknen Destillation (Harzessenzen, Harzöle u. s. w.). Nach Flückiger enthält das Colophonium wohl Abietinsäure, jedoch nicht als solche. Dieselbe scheint nach diesem Autor der Sylvinsäure früherer Beobachter zu entsprechen, jedoch verschieden zu sein von der Lävopimarsäure und der Dextropimarsäure. Dass das Colophonium durch Wasseraufnahme in Abietinsäure übergehe, wird von Dietrich⁸⁾ bestritten. Nach E. Schmidt besteht das Colophonium fast vollständig aus einem amorphen Körper, der vielleicht als das Anhydrid der Abietinsäure aufzufassen ist. Mit heissem Alkohol verwandelt sich das Colophonium allmählich in ein sandiges Krystallpulver von Abietinsäure. Maly nimmt an, dass das Colophon zum grössten Theil aus Säureanhydrid besteht. Benedict-Ulzer nehmen an, dass es aus einer oder mehreren Säuren neben Anhydrid besteht. Derselben Ansicht ist Perenoud. Nebenbei ist noch als Bestandtheil des Colophoniums die Sylvinsäure zu nennen und nach Jean bis zu 15 Proc. unverseifbare (s. w. u.) Bestandtheile. Pimar- und Abietinsäure sind nach Vesterberg und March nicht identisch. Man ersieht wohl zur Genüge aus diesen wenigen Angaben, die die Litteratur längst nicht erschöpfen, dass die Zusammensetzung des Colophoniums auch jetzt noch als nur theilweise aufgeklärt und als schwierig zu ergründen gilt. Es dürfte daher bei so grossen Widersprüchen auch unmöglich sein, auch nur annähernd mit dieser Abhandlung die vorhandenen Widersprüche zu lösen oder zu erklären; immerhin sei es mir gestattet, meine Ansicht hierüber klarzulegen und Vorschläge zur einheitlichen Beurtheilung zu machen. Vor Allem muss — was für die analytische Prüfung von besonderer Bedeutung ist — das Colophonium nach allen Erfahrungen als frei von esterartigen Bestandtheilen angenommen werden. Man erhält bei der Verseifung mit Kalilauge und nachherigem Ausfällen wohl Säure, nicht aber alkoholische Körper. Man darf also bei Colo-

phon weder von Esterzahlen, Verseifungszahlen, noch von unverseifbaren Antheilen sprechen. Auch Tschirch⁹⁾ veranschaulicht diese Ansicht, indem er das Colophonium nicht zu den Resinen (Harzester), sondern zu den Resinolsäuren rechnet. Ebenso empfiehlt E. Dieterich¹⁰⁾ zur Beurtheilung des Colophoniums nur die Säurezahl und spec. Gew. Auch Beckurts und Brüche¹¹⁾ fanden als Esterzahlen fast immer Werthe = 0. Vergl. hierzu auch „Überwallungsharze“ von Bamberger¹²⁾ und „Über die neuere Chemie der Harze“ von K. Dieterich¹³⁾. Als Hauptbestandtheil des Colophoniums darf man demnach — bei Abwesenheit esterartiger Bestandtheile — das Anhydrid der Abietinsäure nennen, welches — ähnlich wie bei der Bereitung der durchsichtigen Aloesorten — beim Schmelzen des Destillationsrückstandes des Terpentins — als solches ist bekanntlich Colophonium aufzufassen — aus dem Hydrat entsteht. Hierbei werden durch starke Hitze gewisse Destillationsproducte der Abietinsäure: Protocatechusäure hervorgerufen, die sich speciell in dunklen Sorten finden. Nebenbei sind Zersetzungsproducte, verwandte Körper, vielleicht isomere und polymere Verbindungen der Abietinsäure, die je nach Anwendung indifferenten oder nicht indifferenten Methoden eng mit der Sylvinsäure, Pimarsäure, Dextro-, Lävopimarsäure zusammenhängen dürften, neben nicht anhydrirter Abietinsäure vorhanden. Man muss also diejenige Ansicht die wahrscheinlichste nennen, die im Colophon als Hauptbestandtheil Abietinsäureanhydrid, ausserdem geringe Mengen anderer Säuren nicht anhydrirter Abietinsäure, Protocatechusäure, Wasser, etwas Bitterstoff und indifferente (gegen Alkalien, bei esterhaltigen Harzen und Fetten als unverseifbare Bestandtheile bezeichnet) Stoffe ebenfalls in geringen Mengen annimmt.

Und nun zu den analytischen Daten, welche in der Litteratur ebenfalls grosse Widersprüche und wenig Übereinstimmung aufweisen. Am besten stimmen die einzelnen Autoren in dem spec. Gew. überein. Benedict-Ulzer fanden 1,045 bis 1,108; E. Dieterich 1,071 bis 1,083, K. Dieterich 1,071 bis 1,797 für weisses Colophon, und ebenfalls K. Dieterich 1,743 bis 1,0832 für rothes Colophon. Bei den grossen Mengen von Colophon, welche mir im hiesigen Etablissement zur Untersuchung unter die Hände kamen, konnte ich bisher noch nie ein so

⁸⁾ Étude comparée de l'acide pimarique. Thèse Bern 1883.

⁹⁾ Apothekerz. 1896, 732.

¹⁰⁾ Helfenberger Annalen 1892.

¹¹⁾ Arch. d. Pharm. 1892, 230, 64.

¹²⁾ Chem. Revue 1897 S. 224.

¹³⁾ Helfenberger Annalen 1896.

hohes spec. Gew. von 1,108, wie es Benedict-Ulzer angeben, constatiren. Es ist diese Zahl sehr mit Vorsicht aufzunehmen und als Grenzwerthe 1,045 bis 1,085 zu empfehlen. Auch E. Dieterich (Archiv der Pharm. 1882, 454) gibt für amerikanisches Colophonium zu hohe Zahlen (1,104 bis 1,108¹⁾ an. Höhere specifische Gewichte dürften wohl auf beigemengte fremde Verunreinigungen oder sehr schmutzige Sorten deuten, oder auf Fehler in der Methode (vergl. Schluss) zur Bestimmung der spec. Gew. zurückzuführen sein.

Weiterhin zur Jodzahl. Hier sind die Widersprüche und Schwankungen der Zahlen geradezu verblüffend. v. Schmidt und Erban fanden für die Jodzahlen 109,6 bis 116,8. Lewkowitsch für amerikanisches Colophon 55 bis 114,0, K. Dieterich 120,10 bis 138,12 und E. Dieterich 141,78 bis 180,16.

Nicht allein diese äusserst weiten Grenzen der Zahlen, sondern auch die Differenzen zwischen den einzelnen Autoren lassen den Werth der Jodzahlen bei Colophon erkennen. Wie schon früher an mehreren Stellen¹⁴⁾, so habe ich erst kürzlich¹⁵⁾ wieder und gerade bei Colophon (beim Nachweis des Colophoniums in Bienenwachs) gezeigt, welche unsichere Werthe man mit der Jodzahlbestimmung bei fast allen Harzen erhält. Besonders bei Jodzahlen von Styraz¹⁶⁾ und bei Anwendung sowohl der v. Hübl'schen, wie v. Hübl'-Waller'schen Methode bekommt man derartige Schwankungen, dass bei den Harzkörpern von Jodzahlen mit Recht abgesehen werden darf, ja zum Theil abgesehen werden muss.

Und nun zur Säure-, Ester- und Verseifungszahl. Ich habe schon oben gezeigt, dass das Colophonium nach dem heutigen Stand der Harzchemie als esterfrei angenommen werden muss. Es müssen darum alle diejenigen Zahlen, die als Ester- oder Verseifungszahlen oder als unverseifbare Bestandtheile bezeichnet werden, aus der Litteratur ebenso gestrichen werden, wie z. B. Verseifungszahlen vom esterfreien Copal, Sandarac, Dammar u. a. m., oder wie z. B. Säurezahlen vom säurefreien Drachenblut u. s. w. Ich habe erst kürzlich wieder den Kampf gegen diese unmöglichen Zahlen¹⁷⁾ aufgenommen, wenn auch mit sehr geringem Erfolge. Man hat auch neuerdings wieder „Verseifungszahlen“

und „Unverseifbares“¹⁸⁾ bestimmt; ebenso sind neben Jodzahlen Verseifungs- und Ätherzahlen im neuen Benedict-Ulzer verzeichnet, obgleich eine einfache Überlegung auf Grund der jetzigen Kenntniss der Harzkörper des Colophons diese Zahlen hätte ausschliessen müssen. Dass diese Zahlen, eben weil sie Zersetzungszahlen darstellen, grossen Schwankungen unterworfen waren, brauche ich wohl nicht erst näher auszuführen. Diejenigen Antheile, die sich gegen Alkalien (event. gegen Säuren) indifferent verhalten, sind als indifferente Körper im Colophonium (entsprechend den Resenen Tschirch's anderer Harze, wie Drachenblut, Opoponax, Copal u. s. w.) zu bezeichnen und nicht als „Unverseifbares“.

Was nun die Säurezahlen selbst betrifft, so sind dieselben relativ geringen Schwankungen unterworfen. Dieselben wurden ziemlich alle durch directe Titration nach Auflösen des Colophons in heissem Alkohol bestimmt; von Schmidt und Erban fanden 146,0, Ulzer 159,3, Lewkowitsch für leichtes 163,2, dunkles 151,1, amerikanisches 154,1 bis 164,6. Kremel für englisches 169,0. E. Dieterich für liches und dunkles 151,70 bis 176,70. K. Dieterich für liches 168,0 bis 175,4, für dunkles 168,00 bis 185,40.

Ich habe seit Jahresfrist die Bestimmung der Säurezahl bei Colophon nicht, wie oben angegeben, durch directe Titration durchgeführt, sondern habe mich der Rücktitration¹⁹⁾ (ein Verfahren, welches nicht etwa mit einer Verseifung zu verwechseln ist) bedient. Dasselbe hat den grossen Vortheil, dass man das Colophonium nicht zu lösen braucht, sondern dass man die Lauge gleichzeitig als Bindungs- und als Lösungsmittel benutzt. Die so erhaltenen Zahlen liegen hie und da eine Kleinigkeit höher als die direct titrirten, weil auf diese Weise thatsächlich alle vorhandene Säure gebunden wird²⁰⁾, was bei der directen Titration nicht immer der Fall zu sein scheint. Unter Umständen kann auch die Bestimmung der Acetylzahl nach der von mir für Harze gegebenen Methode²¹⁾ herangezogen werden. Die Acetylsäurezahl ist ungefähr ebenso hoch, wie die gewöhnliche Säurezahl, die Acetylestherzahl hingegen sehr niedrig. Man darf bei den Acetylproducten selbstredend von „Ester“-Zahlen sprechen,

¹⁴⁾ K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1896 S. 45.

¹⁵⁾ Chemikerzeitung 1898 No. 72.

¹⁶⁾ K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1896 S. 104, weiterhin „Über den jetzigen Stand der Harzanalyse“, Österr. Chemikerztg. 1898, No. 7, 8 und 9.

¹⁷⁾ Diese Zeitschrift 1898 Heft 19 und 23.

Ch. 98.

¹⁸⁾ Diese Zeitschrift 1898 Heft 17.

¹⁹⁾ K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1896 S. 76.

²⁰⁾ Vergl. auch die Säurezahlbestimmung bei Dammar, Copal, Sandarac, Österr. Chemikerztg. 1898, 108, 257, V.

²¹⁾ K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1897 S. 41.

da ja eine Esterificirung erfolgt durch Eintritt der Acetyllester. Die Differenz von A.V.Z. und A.S.Z. gibt die A.E.Z., die eigentliche Acetylzahl, welche — wie bei den Fetten — die Menge des aufgenommenen Essigsäureanhydrids repräsentirt. Ein Wasserzusatz ist bei allen Titrationen unter allen Umständen zu vermeiden, da Wasser die Colophoniumharzseife zersetzt. Es ist diese Erfahrung für pharmaceutische Pflaster von Werth, weil sie darauf hinweist, möglichst wasserfreie Pflaster zu den Harzpflastern zu verwenden, ebenso wie diese Regel schon längst für Salben mit Fettgrundlagen gilt. Die verschiedenen Sorten hell-dunkel unterscheiden sich analytisch fast garnicht, nur etwas in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid. Bekanntlich findet das Colophonium in vielen Fällen Verwendung zur Verfälschung von Guajakharz, Dammar, Schellack, Sandarak, Tolubalsam, Wachs, Perubalsam, Copaivalbalsam u. s. w. Dass dem Colophonium als Leim zum directen Leimen von Papier in Form seiner mit Harz gesättigten Harznatronseifenlösung neuerdings durch Akaroidharz von Xanthorrhoea hastilis und quadrangularis eine wirksame Concurrenz geboten werden wird und dass in Amerika schon jetzt an Stelle von Colophon das Akaroid in grossem Maassstab verwendet wird, sei nur nebenbei bemerkt.

Endlich noch einige Bemerkungen über neuerdings vorgeschlagene Untersuchungsmethoden für Harze im Allgemeinen, die auch für Colophonium Verwendung gefunden haben bez. finden dürften. So hat Kitt²²⁾ bei Colophon die Carbonylzahl nach der Strache'schen Methode bestimmt und als Carbonylzahl 0,54 bis 0,56 gefunden. Ich darf bezüglich dieser Bestimmung, die theoretisch interessant, praktisch aber werthlos ist, wohl auf meine Besprechung verweisen, wie sie sich im No. 7 der Chemischen Revue für Fett- und Harzindustrie 1898 vorfindet²³⁾. Weiterhin theilt Gregor²⁴⁾ auf dem internationalen Congress im Anschluss an meine Ausführungen über die Analyse der Harze²⁵⁾ eine Methode mit, die die Harze nach der Zeisel'schen Methoxylmethode — umgeändert nach Volhard — prüfen lässt. Auch hier muss man sich noch abwartend verhalten, da — soweit mir bekannt ist — in noch sehr wenigen Harzen bisher Methoxylgruppen mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten (z. B. in der Sandaracolsäure aus

Sandarac²⁶⁾). Ich verweise auch hier auf meine ausführliche Abhandlung in No. 8 der Chemischen Revue 1898.

Was schliesslich die Bestimmung des petrolätherunlöslichen Antheils betrifft oder der indifferenten Stoffe (fälschlich als Unverseifbares bezeichnet), so können diese Bestimmungen wohl im Zweifelsfall herangezogen werden, für nöthig oder maassgebend erachte ich sie nicht, wenngleich ihre Feststellung zweifelsohne zur Charakteristik des Colophons beiträgt.

Zum Schluss glaube ich den Kernpunkt dieser Abhandlung, speciell mein Bestreben, zur Beurtheilung des Colophoniums eine einheitliche Methode einzuführen, nicht besser charakterisiren zu können, als wenn ich die Methode, welche ich für die Praxis empfehlen kann, und die Grenzwerte und Anforderungen einheitlich zusammenfasse und zur allgemeinen Benutzung nebst den oben gegebenen Daten über Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnisse empfehle.

I. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Man stellt sich Kochsalzlösungen von 1,070 bis 1,085 spec. Gew. bei 15° her. In diese Lösungen bringt man bei derselben Temperatur der Reihe nach einige Stückchen Colophonium. Dieselben haben das specifische Gewicht derjenigen Lösung, in welcher sie in der Schwebe bleiben. Bei der Auswahl der Stückchen hat man sorgfältig darauf zu achten, dass sie keine Risse und Luftblasen oder Verunreinigungen enthalten.

Auch kann man sich zur Bestimmung des specifischen Gewichtes beim Colophonium mit Vortheil der Mohr-Westphal'schen Wage bedienen, und zwar nach der bei Bienenwachs üblichen²⁷⁾ Methode.

II. Säurezahl durch Rücktitration (nicht etwa Verseifung).

1 g Colophonium übergiesst man mit 25 cc $\frac{1}{2}$ alkoholischer Kalilauge, lässt zwei Stunden — jedenfalls bis alles gelöst ist — verschlossen stehen und titirt mit $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Menge der cc Kalilauge, welche gebunden wurde, gibt mit 28 multiplicirt die Säurezahl. Ein Wasserzusatz ist unter allen Umständen zu vermeiden. Ein nebenhergehender blinder Versuch — ohne Colophonium — controlirt die Lauge.

²²⁾ Chemikerz. 1898, 358.

²³⁾ Ebenso vergl. Pharmac. Centralhalle 1898, 429.

²⁴⁾ Pharmac. Post 1898, Heft 34 S. 390.

²⁵⁾ Österr. Chemikerz. 1898, Heft 7, 8 und 9.

²⁶⁾ Balzer, Über Sandarak, Archiv der Pharmacie 1896.

²⁷⁾ K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1897 S. 362 und 363.

III. Anforderungen und Grenzwerte.

Das Colophonium sei möglichst hell und gebe mit Wasser ausgekocht beim Versetzen des wässerigen Filtrates mit Eisenchlorid eine möglichst schwache Farbenreaction.

Das Colophonium sei fast aschefrei (ohne wägbare Rückstände) und sei völlig löslich in Alkohol, Terpentinöl, ätherischen Ölen, Aceton, Äther, Chloroform, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, theilweise löslich in Benzin, Petroleum und Petroläther, jedoch überschreite der in Petroläther unlösliche Rückstand 7 Proc. nicht.

Die Säurezahl — wie oben bestimmt — schwanke zwischen rund 145 bis 185, das specifische Gewicht schwanke zwischen 1,045 bis 1,085.

Weitere Bestimmungen sind zur Beurtheilung des Colophoniums nicht nöthig, wenn dasselbe ausserdem obigen physikalischen Eigenschaften entspricht.

Der

heutige Stand der Acetylenbeleuchtung.¹⁾

Von

Dr. Paul Wolff.

Die bedeutenden Fortschritte, welche unser Jahrhundert in jedem Zweig der Technik gebracht hat, haben auf wenigen Gebieten das Interesse der Menschheit durch Veränderung ihrer Lebensgewohnheiten in so grossem Maasse beansprucht als durch die Verbesserung der Beleuchtung. Bis zum Ende des 18. Jahrhunderts hatte sich in der Art der Erzeugung und der Behandlung der künstlichen Beleuchtung nur wenig geändert. Dann kam die Gasbeleuchtung und seit 1882 das elektrische Licht hinzu und neuerdings das Acetylen. Dasselbe ist seit der ersten Darstellung durch Davy (1836) in die wissenschaftliche Chemie eingeführt und besonders durch die Untersuchungen von Berthelot als einziges Beispiel der directen Synthese eines Kohlenwasserstoffes aus den Elementen als Basis der weitverzweigten organischen Chemie bekannt. Jedoch hatte das Acetylen sich nicht aus dem Bereich des Laboratoriums herauswagen können, da die Herstellungsmethoden viel zu kostspielig und die Ausbeuten viel zu gering waren, um eine in-

dustrielle Verwerthung gestatten zu können. Erst als vor wenigen Jahren Moissan im elektrischen Ofen einen Fabrikationsweg für den Rohstoff des Acetylen, das Calciumcarbid, entdeckte, welcher diese Substanz in grossen Quantitäten zu niedrigen Preisen herzustellen gestattete, da war der Punkt erreicht, in dem der Weg vom Laboratorium nach der Praxis abzweigte. Ohne Zweifel ist Moissan moralisch der Vater der neuen Industrie, wenn er es auch nicht in letzter Linie im juristischen Sinne gewesen ist. Die Priorität der technischen Calciumcarbid-darstellung ist noch ein sehr streitiger Punkt, der zur Zeit in verschiedenen Ländern zu verwickelten Patentprocessen geführt hat.

Es ist hier wie bei so vielen anderen Erfindungen der Fall gewesen, dass zwei Forscher von einander entfernt und vermuthlich unabhängig von einander, ungefähr zu gleicher Zeit dieselbe Entdeckung gemacht haben. Bullier, ein Mitarbeiter von Moissan, und Willson beschrieben zuerst ungefähr zu derselben Zeit die Darstellung des Carbides und suchten sie durch Patente zu schützen. So erklärt es sich, dass dasselbe Verfahren in verschiedenen Ländern verschiedenen Erfindern patentirt ist. Willson erhielt ein Patent in Amerika und England, während das Patent Bullier u. a. in Frankreich, Österreich und Deutschland besteht.

Interessant ist die Angabe, dass die Entdeckung des Carbides in Amerika lediglich einem Zufall zu verdanken wäre. Willson, welcher sich mit elektrometallurgischen Fabrikationen beschäftigte und schon mehrere Patente auf elektrische Öfen im Wesentlichen zur Darstellung von Aluminium genommen hatte, versuchte auf demselben Weg, durch Reduction von Kalk das metallische Calcium zu gewinnen. Er erhielt dabei statt des gewünschten Metalles eine unscheinbare graue Masse, die er ohne weitere Untersuchung als werthlos auf den Fabrikhof fortwerfen liess. Nun hatte es zufällig geregnet und als die Masse mit den Wasserpflützen in Berührung kam, entstand eine plötzliche, stürmische Entwicklung eines Gases, welches sich bei der ebenso zufälligen Berührung mit dem Feuer der Coksöfen entzündete und verbrannte.

Jedenfalls war es Willson, der zu einer Zeit, wo Bullier aus Mangel an Unterstützung noch nicht in der Lage war, die industrielle Verwerthung seiner Entdeckung in die Hand nehmen zu können, zuerst die Fabrikation des Carbides im Grossen einrichtete und betrieb, und noch heute ist Amerika der Hauptproducent und

¹⁾ Vortrag gehalten im Berliner Bezirksverein.