

Mai 1911	Sonnenstunden	„Bleichstunden“	Papier-Nr.
10. . . . .	0	4	1
11. . . . .	2,5	5	2
12. . . . .	3	4	3
13. . . . .	7,5	3	4
14. . . . .	3	2,5	5
15. . . . .	3	5	6
16. . . . .	2	2,5	7
17. . . . .	3,5	4,5	8
18. . . . .	0	0,5	9
19. . . . .	0	3	10
20. . . . .	2	4,5	11
21. . . . .	11,5	4	12
22. . . . .	12	2	13
23. . . . .	4	4	14
24. . . . .	0	5	15
25. . . . .	0,5	3	16
26. . . . .	13	5	17
27. . . . .	11	5	18
	78,5	66,5	

sich in diesem Falle hinter einer 6 mm dicken Spiegelscheibe befanden, nach Süden gerichtet waren.

Der neue Maßstab nach Bleichstunden sollte sich leicht einführen lassen und würde wesentlich zu einer Vereinheitlichung auf diesem Gebiete beitragen. Ich bin gern bereit, an Kollegen einige Bogen des Blaupapieres abzugeben. Sollte mein Vorschlag Anklang finden, so wäre es ein Leichtes, etwa bei einer Tapetenfabrik einige Rollen Papier mit der Farbe streichen zu lassen, die dann als Vorrat für eine Reihe von Jahren und für viele Belichtungsstationen ein einheitliches Material bilden würden. Ich bin bereit, die hiermit verbundene Mühe und Verantwortung zu übernehmen und auch eine Anzahl von Maßstäben in gleichartiger Weise herzustellen, vorausgesetzt, daß etwa die Fachgruppe die Frage der Herstellungskosten und des etwaigen Verkaufspreises des Maßstabes regelt.

Einige Korrekturen wären für die allgemeine Benutzung des Maßstabes wohl noch zu berücksichtigen, abgesehen von Vorschlägen, die mir etwa noch von seiten der Kollegen zugehen. Vor allem würden die Bleichstunden für den Maßstab nicht schon um 10 Uhr morgens zu beginnen sein, denn die am 26./5. aufgenommene erste Bleichstunde ist etwas schwächer, als die späteren. Ferner würde man überhaupt in erster Linie die Stunden des höchsten Sonnenstandes im Hochsommer benutzen müssen.

Nachtrag vom 25. Juni 1911.

Inzwischen ist es mir gelungen, einen Maßstab über fünfeinhalb Stunden mit halbstündigen Intervallen bei ganz klarer Sonne in den Mittagsstunden herzustellen, der eine ganz regelmäßige Abstufung zeigt. Ich habe ein Exemplar dieses Maßstabes an den neugewählten Vorsitzenden unserer Fachgruppe und der Echtheitskommission, Herrn Geheimrat Dr. Lehne eingesandt.

Ein wesentlicher Vorzug, den meine Methode hat, scheint mir zu sein, daß sie infolge ihrer Einfachheit und leichten Anwendbarkeit ein weites Versuchsfeld eröffnet, weil keine Apparate und keine langwierigen analytischen Bestimmungen nötig sind, während Beobachtungsfehler so gut wie ausge-

schlossen erscheinen. Es können also z. B. mit geringer Mühe nachgeprüft werden:

1. die aktinische Wirkung verschiedener Lichtquellen und Lichtarten.

2. die Verschiedenheiten in der Bleichwirkung bei verschiedenen Feuchtigkeitsverhältnissen.

Gegenwärtig bin ich mit der für die Praxis sehr wichtigen Frage beschäftigt, wie die Bleichwirkung sich in den vier Himmelsrichtungen und im Zimmer, im Freien, an der Decke, am Fenster usw. differenziert.

Interessante Aufschlüsse verspreche ich mir auch von einer Untersuchung der reflektierenden Wirkung verschiedener, insbesondere weißer Körper, weil sie auf die immer noch nicht zu aller Befriedigung gelöste Frage der Deckwirkung der weißen Farben und Substrate Licht werfen könnte.

Auch für den Botaniker und Pflanzenphysiologen, für den Geographen und Klimatologen sollte meine Methode Interesse haben, denn wenn der „Maßstab“ einmal festgelegt ist, hat er seine Berechtigung so gut wie jeder andere, wie Thermometer und Barometer.

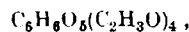
P. Kraus.

## Geschichtliches über die Celluloseacetate.

Von H. Ost-Hannover.

(Eingeg. 11./5. 1911.)

In einem am 21./12. 1910 in Berlin gehaltenen Vortrage sagt Eichengrün u. a., er habe bereits 1901 als erster den Nachweis geführt, daß die chloroformlöslichen Celluloseacetate nicht Tetra-, sondern Triacetate seien, und dieser Befund sei von mir und meinen Schülern später bestätigt worden<sup>1)</sup>. Da die Celluloseacetate inzwischen eine wichtige Erfindung geworden sind, so halte ich es für nötig, diese Angaben Eichengrüns durch einige geschichtliche Notizen zu berichtigen und zu ergänzen. Die Erfinder technisch brauchbarer Celluloseacetate sind Cross und Bevan, deren Darstellungsmethoden aus Cellulose (mercerisierter oder nicht mercerisierter) mittels Chloracetyl und Zink- oder Magnesiumacetat bei niedriger Temperatur, nach D. R. P. 85 329 (1894) und 86 363 (1895) sehr unbequem und unsicher waren. Einen wesentlichen Fortschritt brachte Lederer mit D. R. P. 118 538 (1899) und 120 713 (1900), welcher von den Hydrocellulosen Girards ausging und diese mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure bei niedriger Temperatur leicht und glatt acetylierte. Beide Erfinder haben aber ihre in Chloroform löslichen Acetate irrtümlich für Tetraacetat



bzw. für Gemenge von Tetra- und Triacetat gehalten, infolge ihrer irreführenden Verseifung der Acetate mit kochendem Alkali, wodurch Cellulose selbst etwas Säure bildet, die sie zusammen mit der Essigsäure titrierten.

Unter dem 2./8. 1901 meldeten die Farbfabriken Fr. Bayer & Co. das später erteilte

<sup>1)</sup> Diese Z. 24, 366 (1911).

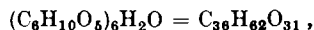
D. R. P. 159 524 an, wonach eine „bisher unbekannte neue und einheitliche“ Triacetylcellulose direkt aus Cellulose mittels Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure, mit oder ohne verdünnenden Eisessig, bei niedriger Temperatur herzustellen sei; vermutlich hat damals Eichengrün dies Patent ausgearbeitet. In rascher Folge sind dann weitere Patente erteilt, ich nenne D. R. P. 153 350 und 185 837 (Bayer & Co. 1901 und 1902), Gewinnung alkohollöslicher Acetate; 184 145 und 184 201 (Badische Anilin- und Sodafabrik 1904), Acetylierung nasser Cellulose, auch mit Zusatz von nicht lösendem Benzol usw.; 203 178 (Knoll & Co. 1906), Acetylierung mit Zusatz von Chlorzink und anderen Salzen statt einer Säure als Kontaksubstanz, u. a. m.

Die Anmeldung Bayer & Co. zu D. R. P. 159 524 wurde von Lederer angefochten, der im Mai 1903 mit Zustimmung des Kaiserl. Patentamtes mich um ein Gutachten zur Aufklärung des Sachverhaltes anging; das Gutachten habe ich im Oktober 1903 dem Patentamte eingereicht, dazu einen Nachtrag vom 26./9. 1904; der wesentliche Inhalt beider Gutachten ist dann in dieser Z. 19, 993 (1906) von mir veröffentlicht worden. In dieser Arbeit ist entgegen der Annahme von Cross und Bevan und von Lederer nachgewiesen, daß ihre Celluloseacetate keine Tetra-, sondern Triacetate sind, und daß mehr als drei Wasserstoffatome auf einen  $C_6$ -Rest durch Acetyle ebensowenig ersetzbar sind, wie bei den Schießbaumwollen durch Nitryle. Weiter zeigte ich, daß die aus Cellulose nach Cross und Bevan und aus hydrolysierten Cellulose nach Lederer hergestellten chloroformlöslichen Triacetate mit den nach Bayer & Co. aus Cellulose gewonnenen im wesentlichen identisch sind; und endlich führte ich durch zahlreiche analytische Belege den Beweis, daß alle diese Acetate nicht Acetate der Cellulose selbst, sondern von mehr oder weniger hydrolysierten Cellulosen sind, daß nämlich unter der Einwirkung der konz. Schwefelsäure des Acetylierungsgemisches schon in der Kälte ein allmählicher Abbau des Cellulosemoleküls erfolgt, ganz analog der Hydrolyse der Stärke zu hochmolekularen Dextrinen.

Bayer & Co. haben in ihren Schriftsätzen vom 19./1. 1904 und 3./6. 1904 die Identität ihres Triacetats mit früheren Acetaten bestritten; besonders lebhaft haben sie darin betont, und Eichengrün hat das bei der Verhandlung vor dem Patentamte am 20./1. 1905 als Vertreter der Firma mündlich wiederholt, daß ihr Acetat nicht das Acetat einer Hydrocellulose sei; eine Hydrolyse der Cellulose durch das stark „wasserziehende“ Acetylierungsgemisch erklärten sie für unmöglich, trotz meiner Hinweise auf die Bildung einer Oktoacetylcellobiose aus Cellulose und einer Pentaacetylglucose aus Rohrzucker durch dasselbe Acetylierungsgemisch nach Skraup. Und noch am 16./1. 1905 sagten Bayer & Co. in einem Schriftsatze, Cellulose enthalte wenigstens vier Hydroxyle. Bei allen diesen Entgegnungen haben Bayer & Co. niemals eigene Versuche zur Stütze ihrer abweichenden Ansichten mitgeteilt, sondern sich darauf beschränkt, meine Ergebnisse zu bezweifeln. Das Kaiserl. Patentamt, Abt. I, hat das Patent 159 524 unter dem 11./3. 1904 erteilt, weil es, wohl mit Recht, in der direkten

Acetylierung der Cellulose, gegenüber dem Verfahren Lederers aus Hydrocellulose, etwas Neues sah, hat aber die Bezeichnungen „neu“, „bisher unbekannt“ und „einheitlich“ für das Triacetat aus dem Patente 159 524 gestrichen.

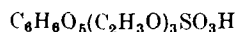
Inzwischen ist der Inhalt meiner damaligen Arbeit als richtig anerkannt, insonderheit auch die beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure eintretende Hydrolyse der Cellulose<sup>2)</sup>; und wenn es auch noch zweifelhaft ist, wie weit diese Hydrolyse für die technisch brauchbaren elastischen Films und Fäden gehen darf, ob bis zu Produkten von der Zusammensetzung



wofür meine Elementaranalysen am besten stimmen, oder, was ich heute für wahrscheinlicher halte, zu etwas größeren Molekülkomplexen, so steht doch fest, daß die technischen Celluloseacetate Hydrocellulosen angehören, welche kleinere Molekulargewichte als die Cellulose besitzen, chemisch gebundenes Wasser enthalten und zur Cellulose in ähnlicher Beziehung stehen, wie die hochmolekularen Dextrine zur Stärke.

Eichengrün hat über seine Studien auf diesem Gebiete vor meiner Publikation vom Jahre 1906 nichts veröffentlicht; die einzige Publikation ist die Bayerische Patentschrift 159 524, worin die Herstellung einer „neuen und einheitlichen“ Triacetylcellulose (in der ersten Anmeldung) behauptet, aber durch keinerlei analytisches Material bewiesen wurde. Erst durch meine Studien ist der Beweis geliefert, daß Bayer & Co. zwar mit dem Triacetat recht hatten, nicht aber mit dem „neu“ und „einheitlich“. Über die Einzelheiten der Vorarbeiten Eichengrüns bin ich nicht unterrichtet, da auch bei dem Patentstreite nichts davon mitgeteilt worden ist; sie können aber nicht erschöpfend gewesen sein, denn sonst hätte er bei der Prüfung der analytischen Methoden gefunden, daß die Acetylbestimmungen seiner Vorgänger fehlerhaft, und daß die vermeintlichen Tetraacetate ebenfalls Triacetate waren. Jedenfalls aber meine ich, daß sich auf unveröffentlichte Laboratoriumsnotizen keine Prioritätsansprüche begründen lassen. Die eigentlichen Erfinder der technischen Cellulosetriacetate sind Cross und Bevan, die erste wissenschaftliche Klärung muß ich für mich in Anspruch nehmen.

Über Cellulosediacetate ist bisher wenig bekannt geworden. Die Patentschriften Bayer & Co. 153 350 (1901) und 185 837 (1902) stellen alkohollösliche Acetate her, ersteres aus Hydrocellulose durch ein schwefelsäurereiches Acetylierungsgemisch, letzteres aus Cellulose durch vorzeitige Unterbrechung des Acetylierens. Über die Zusammensetzung dieser Produkte enthalten die Patente nichts. Die erste Veröffentlichung über die Zusammensetzung der mit schwefelsäurereichem Acetylierungsgemisch entstehenden Ester scheint von Cross, Bevan und Briggs herzuführen<sup>3)</sup>, wonach ein gemischter Essig-Schwefelsäureester



entstehen soll. Ein Monoacetat wird schon früher

<sup>2)</sup> Vgl. Schwalbe: Diese Z. 23, 433 (1910).

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 1905, 1859 und 3531.

flüchtig erwähnt<sup>4)</sup>); ein acetonlösliches bespricht Beltzer<sup>5)</sup>. Meine Versuche über alkohol- und wasserlösliche Diacetate und Sulfoacetate sind in den genannten Gutachten und in dieser Z. 19, 998 (1906) mitgeteilt, insonderheit sind daselbst Acetate beschrieben und analysiert, welche sich nur in alkoholhaltigem Chloroform auflösten, nach der Analyse Gemenge von Di- und Triacetat waren und Films von besonders großer Festigkeit lieferten, eine Beobachtung, welche Bayer & Co. in ihrem Schriftsatze vom 16./1. 1905 für wichtig genug hielten, um als selbständige Erfindung zu gelten.

Eichengrün hat zuerst in einem Vortrage in Danzig im Jahre 1907<sup>6)</sup>, dann im Vortrage von Jena 1908<sup>7)</sup> und jüngst in Berlin<sup>8)</sup> über seine Studien auf diesem Gebiete etwas veröffentlicht; er hat gefunden, was bisher in dem Umfange nicht bekannt war, daß es eine ganze Reihe verschiedener Celluloseacetate, namentlich Diacetate gibt, die sich teils in Chloroform, teils in Aceton, Essigäther, Alkohol oder Acetylentetrachlorid lösen, oder auch in allen solchen Flüssigkeiten unlöslich sind, daß also die Mannigfaltigkeit der Celluloseacetate nicht geringer ist, als die der Nitate. Er hat seine Mitteilungen zwar nicht durch analytische Belege, wohl aber durch vorgelegte Materialproben unterstützt, so daß es klar ist, daß Eichengrün an der Erforschung der Celluloseacetate erheblichen Anteil hat. Seine Verdienste liegen aber vorwiegend auf dem technischen Gebiete, und diese sollen durch vorstehende Zeilen durchaus nicht herabgesetzt werden; vielmehr sehe ich mit sehr vielen Fachgenossen in dem plastischen Cellon ein wertvolles neues Material, welches mit dem feuergefährlichen Celluloid in ernsten Wettbewerb tritt. [A. 93.]

## „Geschichtliches über die Celluloseacetate“ in anderer Beleuchtung.

Von A. EICHENGRÜN, Berlin.

(Eingeg. 1./8. 1911.)

Am Schluß der vorstehenden „historischen Notiz“ hat Ost die Liebenswürdigkeit, zuzugeben, daß ich an der Erforschung der Celluloseacetate einen erheblichen Anteil besäße, da ich gefunden hätte -- was in diesem Umfange bisher nicht bekannt gewesen wäre --, daß es noch eine Reihe von Acetaten verschiedener Löslichkeit gäbe.

Trotzdem in den Worten Osts eine sehr große Anerkennung liegt, bin ich doch nicht bescheiden genug, mich mit derselben zufrieden zu erklären, da sie einerseits durch die Bemerkung, ich hätte meine Mitteilungen „zwar nicht durch analytische Belege, wohl aber durch Materialproben unterstützt“, stark eingeschränkt wird, und weil andererseits das, was Ost eine geschichtliche Berichtigung nennt, der Berichtigung sehr dringend bedarf. Dies gilt zunächst bezüglich der

Priorität für die Aufklärung des chloroformlöslichen Celluloseacetates als Triacetat.

Ost gibt zwar zu, daß die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. bereits im Jahre 1901, also 5 Jahre vor seiner Veröffentlichung, die aus Baumwolle, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure hergestellte Acetylcellulose als Triacetat bezeichnet hätten. Er vermutet sogar, daß ich dieses Patent „ausgearbeitet“ hätte. Er gesteht ein, daß seine Analysen die Richtigkeit dieser Ansicht bestätigen hätten, vindiziert sich aber trotzdem das Verdienst an dieser Aufklärung, indem er behauptet: „erst durch meine Studien ist der Beweis geliefert, daß Bayer & Co. zwar mit dem Triacetat recht hatten, nicht aber mit dem „neu“ und „einheitlich“.

Also weil das Patentamt diese Bezeichnungen „neu, bisher unbekannt, einheitlich“ usw., die sich selbstverständlich nur auf die technischen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse des Acetates bezogen, gestrichen hat, hält sich Ost für berechtigt, auch die ausdrückliche Angabe der Patentschrift 159 524, daß es sich um ein Triacetat und nicht um ein Tetraacetat handle, als gegenstandslos zu betrachten und die Behauptung aufzustellen, daß erst seit der Nacharbeitung dieser (meiner!) Feststellung vom Jahre 1901 durch seine Arbeiten im Jahre 1906: „die erste wissenschaftliche Klärung“ eingetreten sei, und ihm und nicht nur deshalb die Priorität gebühre.

Diese eigenartige Schlußfolgerung stützt Ost einerseits auf die angebliche Entscheidung des Patentamtes, andererseits auf die willkürliche Behauptung, daß meine Vorarbeiten über die Konstitution der Acetate nicht erschöpfend gewesen sein „könnten“, obschon ihm aus dem Patentprozeß selbst und meinen Ausführungen bei der mündlichen Verhandlung genau bekannt sein muß, wie eingehend und mit welch großem analytischen Material diese Frage behandelt worden ist.

Was nun die Entscheidung des Patentamtes anbetrifft, auf die Ost so großen Wert legt, so ist darauf zu erwidern, daß die Streichung der Worte „neu“ und „einheitlich“ lediglich deshalb geschehen ist, weil das Patentamt im Hinblick auf den auch von Ost anerkannten unzweifelhaften technischen Effekt des Verfahrens es für überflüssig erachtet hat, zu der Frage der Neuheit des Produktes Stellung zu nehmen. Es heißt in der Entscheidung, die die Streichung dieser Worte verfügt hat, ausdrücklich: „Die Feststellung, daß man unter dem in Anspruch gekennzeichneten Bedingungen die Cellulose direkt in ein wertvolles Acetylpräparat überführen kann, muß daher als eine patentfähige Erfindung gelten, so daß es weiterhin ganz dahingestellt bleiben kann, ob das gewonnene Produkt eine einheitliche Substanz oder ein Gemenge von Substanzen darstellt oder auch nach anderen, selbst bekannten, aber von dem vorliegenden wesentlich verschiedenen Verfahren erhalten werden kann.“

Ich glaube, daß Ost besser daran getan hätte, nicht gerade dieses Urteil des Patentamtes, welches für ihn, der als Gutachter für die Nichtpatentfähigkeit des Verfahrens so lebhaft eingetreten ist, wohl kaum einen Erfolg bedeutet, als Hauptstütz-

<sup>4)</sup> Cross u. Bevan, Researches on Cellulose 1901, 40.

<sup>5)</sup> Diese Z. 19, 1537 (1906).

<sup>6)</sup> Diese Z. 20, 922 (1907).

<sup>7)</sup> Diese Z. 21, 1729 (1908).

<sup>8)</sup> Diese Z. 24, 366 (1911).