

flüchtig erwähnt⁴⁾; ein acetonlösliches bespricht B e l t z e r⁵⁾. 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 Filma 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.

E i c h e n g r ü n hat zuerst in einem Vortrage in Danzig im Jahre 1907⁶⁾, dann im Vortrage von Jena 1908⁷⁾ und jüngst in Berlin⁸⁾ 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 Nitrate. Er hat seine Mitteilungen zwar nicht durch analytische Belege, wohl aber durch vorgelegte Materialproben unterstützt, so daß es klar ist, daß E i c h e n g r ü n 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 C e l l o n 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. 1.6. 1911.)

Am Schluß der vorstehenden „historischen Notiz“ hat O s t 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 O s t s 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 O s t eine geschichtliche Be-richtigung nennt, der Berichtigung sehr dringend bedarf. Dies gilt zunächst bezüglich der

⁴⁾ Cross u. Bevan, Researches on Cellulose 1901, 40.

⁵⁾ Diese Z. 19, 1537 (1906).

⁶⁾ Diese Z. 20, 922 (1907).

⁷⁾ Diese Z. 21, 1729 (1908).

⁸⁾ Diese Z. 24, 366 (1911).

Priorität für die Aufklärung des chloroformlöslichen Celluloseacetates als Triacetat.

O s t 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 bestätigt hätten, vindiziert sich aber trotzdem das Verdienst an dieser Aufklärung, indem er behauptet: „erst durch meine Studien ist der Beweis gefertigt, daß Bayer & Co. zwar mit dem Triacetat rechthatten, 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 O s t 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 mir deshalb die Priorität gebühre.

Diese eigenartige Schlußfolgerung stützt O s t einerseits auf die angebliche Entscheidung des Patentamtes, andererseits auf die willkürliche Behauptung, daß meine Vorarbeiten über die Konstitution der Acetate nicht erschöpfend gewesen seien „können“, 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 O s t 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 O s t 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 w e r t v o l l e s Acetylpräparat überführen kann, muß daher als eine p a t e n t f ä h i g e E r f i n d u n g gelten, so daß es weiterhin ganz d a h i n g e s t e l l t b e i b e n 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 O s t besser daran hätte, nicht gerade dieses Urteil des Patentamtes, welches für ihn, der als Gutachter für die N i c h t patentfähigkeit des Verfahrens so lebhaft eingetreten ist, wohl kaum einen Erfolg bedeutet, als Hauptstütz-

punkt seiner Ansichten zu benutzen, um so mehr, als auch seine übrigen Stützpunkte recht schwach sind. Denn wenn er behauptet, daß inzwischen der Inhalt seiner damaligen Arbeit als richtig anerkannt sei, insbesondere die beim Acetylieren eintretende Hydrolyse, so muß man doch fragen, was dann eigentlich eine historische Berichtigung für einen Sinn hat, bei welcher der Autor lediglich das anführt, was ihm dienlich ist, das aber verschweigt, was nicht zu seinen Gunsten spricht. Oder ist es Ost vielleicht unbekannt, daß Jentgen seine Ansichten noch in jüngster Zeit energisch bekämpft und ausdrücklich darauf hingewiesen hat, daß, wenn Ost und Schwalbe konstatiert hätten, daß nach Verseifung des Produktes des Patentes 159 524 keine Cellulose, sondern Hydrocellulose erhalten werde, diese Hydrocellulose durchaus nicht intermediär vor der Acetylierung entstanden zu sein braucht. Noch im Anfange dieses Jahres im ersten Heft dieser Z. auf Seite 12 sagt Jentgen ausdrücklich: „Die von Schwalbe nachgewiesene Hydrolyse scheint erst als tertärer Vorgang aufzutreten.“ Auch gegenüber einer Erwiderung Schwalbes ist Jentgen in seiner Publikation in Heft 13 dieses Jahres, also noch vor 2 Monaten, auf seiner Ansicht bestehen geblieben: „daß die Hydrolyse ein tertärer Vorgang ist.“ Derartige gegnerische Ansichten glaubt Ost, trotzdem er vorliegende Notiz eine geschichtliche Berichtigung nennt, unberücksichtigt lassen zu können, ebenso wie er auch sich für berechtigt hält, über ein technisches Thema zu polemisieren, ohne die technischen Literaturquellen zu beachten.

Diese technischen Literaturquellen sind die Patentschriften. Ost begnügt sich mit der „Vermutung“, daß ich das D. R. P. 159 524 „ausgearbeitet“ hätte. Wenn er dieser Vermutung nachgegangen wäre (wie dies bei einer geschichtlichen Klarstellung wohl zu fordern wäre), so hätte er bei Einsicht des entsprechenden amerikanischen Patente 790 565 gefunden, daß ich in Gemeinschaft mit meinem langjährigen Mitarbeiter, Theodor Becker, der Erfinder des betreffenden Acetylierungsverfahrens bin, er hätte weiter gefunden, daß an dieser Stelle — also nicht in unveröffentlichten Laboratoriumsnotizen — durch mich bereits die Angabe, daß ein Triacetat vorläge, gemacht sei, er hätte bei weiterem Studium der amerikanischen Patente 734 123 und 809 935 gefunden, daß ich in Gemeinschaft mit Becker diejenigen interessanten neuen Acetylierungsstufen der Acetylcellulose gefunden habe, deren späteres Studium durch Cross & Bevan er ausdrücklich, jedoch ohne uns zu nennen, anführt. Er hätte weiter aus dem französischen Pa-

tente 371 447 im Zusammenhang mit meinem Vortrage in Danzig 1907¹⁾ (den er damals ganz unbeantwortet gelassen hat und auch heute ohne jede Angabe seines Inhaltes nur zitiert) entnehmen können, daß ich mit meinen Mitarbeitern Dr. Becker und Dr. Guntrun derjenige bin, der ein neues Acetat gefunden hat, welches im Gegensatz zu allen bekannten Acetaten in verd. Essigsäure löslich ist und vor allem diejenigen neuen Acetylierungsstufen der Cellulose, welche in Aceton und in Essigäther löslich sind und vollkommen andere Eigenschaften zeigen als alle bisher bekannten Acetate.

Wenn Ost diesen Tatsachen Rechnung getragen hätte, würde er vielleicht nicht dazu gekommen sein, mir jedes Verdienst an der wissenschaftlichen Bearbeitung des Acetatgebietes abzustreiten, was doch zweifellos Sinn und Zweck seiner historischen Berichtigung ist. Für den technischen Chemiker liegt die wissenschaftliche Arbeit und das wissenschaftliche Verdienst in der Selbstauffindung neuer Reaktionen, neuer Darstellungsverfahren und neuer chemischer Körper. Derartige Arbeiten sollte gerade ein Professor der technischen Chemie zu würdigen wissen, selbst wenn über dieselben keine „analytischen Belege“ veröffentlicht, sondern nur die konkreten Endresultate bekannt gegeben werden.

[A. 102.]

Schlußwort.

Durch die vorstehende Erwiderung Eichengrün wird der sachliche Inhalt meiner Ausführungen vom 11./5. nicht widerlegt. Ich wiederhole: 1. Die Erfinder der technisch wertvollen Celluloseacetate sind in erster Linie Cross und Bevan, in zweiter Lederer und in dritter Linie Eichengrün und seine Mitarbeiter. 2. Eichengrün und Bayer & Co. waren noch 1905 und 1906 (franz. Pat. 371 477) der Ansicht, daß ihr Triacetat verschieden von dem angeblichen Tetraacetat Cross und Bevans und Lederers sei. 3. Weder in Patentschriften und anderswo hat Eichengrün bisher analytische Belege über die Zusammensetzung seiner Celluloseacetate veröffentlicht. 4. Noch heute hält Eichengrün daran fest, daß die chlороformlöslichen Acetate nach D. R. P. 159 524 Ester nicht von Hydrocellulosen, sondern von der Cellulose selbst seien. — Nur in einem Punkte erkenne ich seine Berichtigung gern an; nach Ausweis der amerikanischen Patente 790 565 und 809 935 ist das Verfahren des D. R. P. 159 524 (Bayer & Co.) von Eichengrün und seinem Mitarbeiter Becker nicht bloß „ausgearbeitet“, sondern erfunden.

H. Ost. [A. 101.]

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Die Lage der Berliner chemischen Industrie ist im allgemeinen in wirtschaftlicher Beziehung eine bessere geworden, auch die chemische Groß-

industrie, insbesondere diejenige der Alkalien und Säuren, profitiert davon. Die Betriebe sind gut beschäftigt, da infolge der gesteigerten Aufnahmefähigkeit des heimischen Marktes und des

¹⁾ Diese Z. 21, 922 (1907).