

Rigby das in dem Sättiger gebildete Ammoniaksalz noch in Form einer Lösung gewinnt, die er außerhalb desselben zur Krystallisation bringt, während Koppers, wie jetzt allgemein üblich, das Salz im Sättiger selbst in fester Form sich abscheiden läßt. Dieser Einwand reicht jedoch nicht aus, das Kopperssche Verfahren als neu zu erweisen.

Die Identität des Koppersschen Verfahrens mit dem von Rigby besteht in der Behandlung der Ofengase bis zur erfolgten Verbindung des Ammoniaks mit der Schwefelsäure im Sättigungskasten. Das aber ist gerade der Kern aller direkten Ammoniakgewinnungsverfahren. In soweit ist das Kopperssche Verfahren durch Rigby unstreitig vorweggenommen. Der Unterschied beider besteht allein in dem weiteren Stadium der Ausscheidung des Salzes aus der Sättigungsflüssigkeit. Aber auch in dieser Beziehung enthält das Kopperssche Verfahren nichts Neues, denn die Arbeitsweise der direkten Abscheidung festen Salzes in Ammoniaksättigern war seit langem bekannt, da sie nicht allein bei der Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak nach dem alten indirekten Verfahren allgemein üblich, sondern auch bei der direkten Ammoniakgewinnung vor Koppers bereits durch Brück und sogar schon lange vor diesem (vgl. die angezogene britische Patentschrift Nr. 10 313/1890) angegeben war.

Übrigens hat sich auch das deutsche Patentamt schon einmal der Auffassung angeschlossen, daß das Verfahren von Rigby bereits die Vorwegnahme des Koppersschen Verfahrens enthält, denn vor nicht sehr langer Zeit hat eine auf die erwähnte britische Patentschrift von Rigby gestützte Nichtigkeitsklage zu einer Nichtigerklärung des bezüglichen deutschen Patentes von Koppers Nr. 181 846 geführt, deren Rechtskraft später nur durch eine Einigung zwischen den Parteien abgewendet worden ist.

Das Ergebnis der vorstehenden Ausführungen läßt sich im ganzen dahin zusammenfassen, daß

1. das von Koppers angewandte Verfahren niemals neu war,
2. das neue direkte Verfahren Stills und der Firma Dr. Otto & Co. von Koppersschen Ideen völlig unabhängig ist,
3. die von Ohnesorge vorgebrachten Bemänglungen des Stillschen Verfahrens nicht zutreffen.

Der im Konkurrenzinteresse unternommene Versuch Ohnesorges, Koppers für den heutigen Stand des in Frage stehenden Gebietes der Technik ganz besondere Verdienste zuzuschreiben und ihm unter Zurücksetzung der Leistungen anderer eine Stellung anzusiedeln, die ihn als Begründer aller wesentlichen bis jetzt erzielten Fortschritte erscheinen lassen würde, muß als mißlungen angesehen werden; weder vom geschichtlichen noch vom technisch-wissenschaftlichen Standpunkte aus ist hierfür ein Beweis erbracht worden. [A. 46.]

## Pikrinsäure für den Urtiter.

Von Dr. OTTO PFEIFFER, Chemiker der städt. Gas- und Wasserwerke Magdeburg.

(Eingeg. 8./4. 1914.)

Kürzlich hat A. Sander in Angew. Chem. 27, I, 192 (1914) die Pikrinsäure als Urtiterstoff sowohl für die Jod- wie für die Säuremessung (Jodometrie, Acidimetrie) empfohlen. Damit ist die Aufmerksamkeit auf einen leicht rein erhältlichen und in seinen Eigenschaften genau umschriebenen Körper gelenkt, der zur Gewinnung eines Urtiters für die Maßanalyse in hervorragendem Grade geeignet erscheint. Als besonderer Vorzug hat die gleichzeitige Verwendbarkeit des Urtiters für das Jod- und für das Säuremeßverfahren zu gelten. Ich glaube indessen, daß es des Umweges über das Jod gar nicht bedarf, wenn man auch Mineralsäuren gegen Pikrinsäure einstellen will. Sander verfährt dabei so, daß er einerseits mit der Pikrinsäure-Urlösung, andererseits mit der zu stellenden Mineralsäure aus einem Gemisch von Jodid-Jodat entsprechende Mengen Jod freimacht und diese mit Natriumthiosulfat vergleicht. Zweifel-

los häufen sich die Ablese- und Meßrohrfehler durch ein derartiges mittelbares Verfahren. Gegen die näherliegende unmittelbare Messung von Lauge durch Pikrinsäure-Urlösung wendet sich Sander voreilig mit dem Einwande, daß der Farbumschlag von Methyloorange, dessen Verwendung auch in Lunge-Berls Untersuchungsmethoden, 3. Bd. S. 304, genannt sei, nicht deutlich erkannt werden könne. Das trifft allerdings zu. Daher hat Vf., von dem der Bericht im Lunge-Berl herführt, auf der nächstfolgenden Seite 305 an Stelle des Methyloorange das leichter ansprechende Dimethylamidoazobenzol mit der besonderen Maßnahme empfohlen, daß man die Lauge in die Pikrinsäure einfließen läßt, und daß man gegen Ende der Messung nicht das Farbgemisch, sondern den einfällenden Tropfen ins Auge faßt. Solange noch eine Spur Pikrinsäure zu sättigen ist, bringt der Laugetropfen eine örtliche Aufhellung hervor, die man auf weißer Unterlage auch bei Gaslicht leicht erkennen kann. Selbst bei Anwendung von  $1/50$  bis  $1/100$ -n. Lauge wird die Absättigung bis auf den Tropfen genau. — Diese Schärfe des Umschlages ist bei der Jodmessung niemals zu erreichen, ganz abgesehen davon, daß bei der Rückmessung mit Thiosulfat unter Färbung mit Stärke die erlöschende Blaufärbung immer wiederkehrt.

Durch die verdienstvolle Arbeit von Sander erscheint der Pikrinsäure die erste Stelle unter den Urtiterkörpern für Jod- und Säuremessung gesichert. Für die Einstellung der Säuren empfehle ich aber an Stelle des Umweges über das Jodverfahren die unmittelbare Messung der Urlösung mit Lauge und Dimethylamidoazobenzol unter Beobachtung des einfällenden Tropfens.

[A. 63.]

## Die Erfindung des Celluloids.

Die goldene Perkin-Medaille, welche für außergewöhnliche Leistungen auf dem Gebiete der angewandten Chemie durch die Society of Chemical Industry U. S. verliehen wird, wurde am 23./1. 1914 im Auditorium des Chemists Club dem Erfinder des Celluloids John Wesley Hyatt überreicht.

Über die Urheberschaft der Celluloidindustrie (Jahresweltproduktion etwa 40 Millionen kg Rohcelluloid) sind auch in deutschen Werken vielfach unrichtige Angaben verbreitet, es mögen daher die folgenden für die Geschichte dieser Erfindung von einigem Interesse sein.

John W. Hyatt, der jetzt 77 Jahre alt ist, begann 1867 seine Versuche zur Herstellung eines Elfenbeinsubstitutes; er gründete mit seinem Bruder in Albany (N. Y.) eine kleine, heute noch existierende Fabrik, und bald wurde seine Aufmerksamkeit auf die Nitrocellulose gelenkt.

Die ersten Beobachtungen an Trockenrückständen von Nitrocelluloslösungen stammen von Scott Archer, 1851; 1845 veröffentlichte Schönbein seine Arbeiten über Schießwolle, 1847 Maynard diejenigen über die Lösungsverhältnisse der Nitrocellulosen gegenüber Ätheralkohol. Hyatt hatte bald gewisse Erfolge, und schon in seinen Patenten 88 634 vom 6./4. 1869, 89 582 vom 4./5. 1869 und 91 341 vom 15./6. 1869 beansprucht er den Schutz eines Tauchverfahrens für die Herstellung von Billardbällen, welches dadurch zu charakterisieren ist, daß um einen Kern aus anders geartetem, festem Material durchwiederholtes Eintauchen in Kollodium und Eintrocknen der jeweilig gebildeten Schicht eine plastische Hülle erzeugt wird, die dem Elfenbein ähnlich ist.

Sein Patent 105 338 vom 12./7. 1870 bildet die Grundlage der Erfindung des Celluloids: „Improvement in treating and molding Pyroxyline“; die Ansprüche erstrecken sich auf das Mahlen von Pyroxyline zu einer Pülpe und Zumischung von Camphor unter Zuhilfenahme von Wärme und hohem Druck. Modifikationen und Spezifikationen bringen die Patente 156 352, 156 353 und spätere.

Eine Reihe von Schriftstellern nennen Alexander Parkes oder Daniel Spill den Erfinder des Celluloids; dies ist unrichtig; Parkes hat lediglich Nitrocellulose bei seinen Verfahren zur Erzielung von Kunstmassen zu Hilfe genommen, und konnte keine praktisch verwert-