

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXI. Jahrgang.

Heft 51.

18. Dezember 1908.

Benzin und Benzol.

Von HERMANN SCHELENZ in Cassel.

(Eingeg. d. 2/11. 1908.)

Vor einigen Monaten hat der Brooklyner Apotheker O. Raubenhaimer in verdienstvoller Art die bei uns nachgerade wohl geklärte Frage der Benennung des (Petroleum-) Benzins und (Steinkohlen-) Benzols im The Chemist and Druggist (Jahrg. 25) behandelt. Im folgenden möchte ich einige Verbesserungen und Ergänzungen dazu geben.

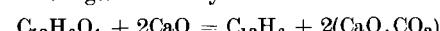
Wenn Prof. Wilhelm Ostwald „in his fourth lecture delivered in the Department of Chemistry of Columbia University New York City 1906“ gesagt hat, daß zu jener Zeit, als in Berlin Leuchtgas nicht in jetzt üblicher Art von der Gasfabrik aus in Röhren ins Haus geleitet, sondern, komprimiert, in Kupferzylindern getragen wurde, gerade wie jetzt etwa Bier, Michael Faraday gebeten wurde, zu untersuchen, was es mit der Flüssigkeit für eine Bewandnis hätte, die sich in diesen Zylindern, von denen aus das Gas in die häusliche Röhrenleitung übergeführt wurde, sammelte und das Gas verschlechterte, und daß er bei dieser Gelegenheit unser heutiges Benzol fand, so hat er sich vermutlich versprochen, oder aus einem anderen Grunde ist Berlin statt London gesetzt worden (im Jahre 1826 wurde in Berlin die erste Gasanstalt durch Engländer angelegt und das Gas in der uns geläufigen Art, wie von Anfang an, in die Häuser geleitet). Im übrigen spielte sich Faradays Entdeckung, auf die England in der Tat stolz sein kann, doch noch etwas anders ab. A. W. Hofmann berichtet, was den Tatsachen jedenfalls entspricht, daß Faraday im Jahre 1825 „during an examination of the oily products separated¹⁾ in the compressed oil gas holders, then extensively used in London,“ also in den Produkten, die sich in Behältern mit komprimiertem Ölgas abgesetzt haben, wie man sie damals, wohl nur für wissenschaftliche Zwecke benutzte, Benzol entdeckt hat. Tatsächlich handelte es sich für den Entdecker nicht um diesen, oder den so genannten Körper; er berichtet in den Philosoph. Transactions von 1825 einfach: „On new compounds of carbon and hydrogen and on certain other products obtained during the decomposition of oil by heat.“

Zusetzen möchte ich, daß dieselbe Verbindung unzweifelhaft schon an vierzig Jahre früher bekannt war. Bei meinem Eintreten für den gelegentlich der Ehrungen Perkin's so unverdient zurückgesetzten deutschen Anilinentdecker Friedlieb Ferdinand Runge konnte ich schon

Anfang dieses Jahres in Nr. 22 der Chem.-Ztg mitteilen, daß im „Chymischen Wörterbuch“ von Mäckerl - Leonhardi, Leipzig 1783, Bd. I, 86, 709 steht, daß sich aus Steinkohlen durch Destillation erzielen lasse: „ein fast unschmackhaftes Wasser, ein braungelbes, unangenehm balsamisch riechendes, und ein anderes brennliches, zäheres Öl, die sich zu Naphtol rektifizieren lassen (also zu Bergoel im altklassischen Sinne), zu Petroleum“ (hier schon also auch die Nebeneinanderstellung von Steinkohlendestillat mit, wie man mutmaßte, sehr ähnlichem Steinöl), daß ferner in „Herrn De machys Laborant im großen von Samuel Hahnemann übersetzt mit Anhang von Herrn Apotheker Wiegand und Anmerkung von Herrn Dr. Struve, Leipzig 1784“ dargelegt ist, wie bei der in großem Maßstabe beschriebenen Destillation von Steinkohle die einzelnen Fraktionen sich verhalten, daß man die eine nur in Flaschen füllen dürfte, die man „wenigstens 3—4 Finger breit leer“ lassen müßte, daß man ferner mit Erdnaphtha Proben anstelle mit Salpetersäure, die ein „bitterlich gewürhaftes, nach Balsam riechendes Produkt“ entstehen ließ, und ich schloß daraus, daß man damals schon tatsächlich Benzol (neben Petroleum resp. Benzin) und vermutlich auch Nitrobenzol an 60 Jahre vor Mitscherlich unter den Händen gehabt hat. Und ich kann heute weiter zusetzen, daß Caspar Neumann (vgl. seine Praelectiones Chemicae von Joh. Christian Zimmermann herausgegeben, Schneeberg 1740, S. 1493), wenn er unter Annotationes carbonum fossiliū erzählt: Sie geben in der Destillation etwas Phlegmatis (Wasser) und einen scharf schmekkenden ♀, (d. h. sulfurischen ♀ = Spiritum), er in letzterem sicher auch Benzol vor sich hatte.

Den gedachten Körper studierte Faraday und nannte ihn, auf Grund seiner Untersuchung und entsprechend dem damaligen Stande der Wissenschaft, bicarburetted hydrogen mit der Formel $C_{12}H_6$.

Erst Eilhard Mitscherlich war es beschieden, den Körper, der bis dahin nur wissenschaftliches Interesse als Sammlungsseltenheit hatte, zu taufen und ihn den ersten Schritt zum Begrümtwerden tun zu lassen. Im Jahre 1833 fand er, daß bei der Destillation von Benzoesäure, deren chemische Eigenart das Dioskurenpaar Liebig und Wöhler ein Jahr vorher ermittelt hatte, mit überschüssigem Kalkhydrat nach der Formel



derselbe Stoff entstand: er nannte ihn, weil er dem Benzoin ähnelte, Benzin, wie aus seiner Abhandlung: „Über das Benzin und Verbindungen desselben“ bei Poggendorff, weiter: „Über das Benzin und die Säuren der Talg- und Ölarten“ ebenda 29, (1833) klar hervorgeht. Faraday

¹⁾ International Exhibition 1862. London 1863, S. 122.

konnte sich für diesen Namen, weil seine Endsilbe dieselbe war wie bei den Alkaloiden, nicht erwärmen. Wie Rauhenheim er angibt, nannte er ihn Benzol (Schaer in einer sehr interessanten Studie in der *Kahlbaum-Gedächtnisschrift* sagt, Liebig hätte 1834 den Namen in Vorschlag gebracht; ich bin augenblicklich leider nicht in der Lage, die beiden Angaben nachzuprüfen), und A. W. Hofmann folgte diesem (englischen?) Gebrauch in dem oben zitierten Bericht vom Jahre 1863. Demgemäß nennt auch Fehling 1858 in seinem *Handwörterbuch* diesen Körper Benzol, Benzin, Phenylwasserstoff ($C_{12}H_5$)H, Benzine usw. und dementsprechend verhalten sich andere zeitgenössischen Werke. In französischen, z. B. bei Girardet, *Leçons de chimie élémentaire*, Paris 1861, kommen dazu weiter Benzène und Phène, Hydure de Phenyl. Es handelte sich in diesen Fällen übrigens schon um das Produkt der Steinkohlenteerdestillation, wie es Charles Mansfield im Jahre 1848 hatte darstellen lehren, und wie es die Grundlage für die die Welt erobernde Anilinfabrikation wurde. Von Petroleum (Naphtha) gibt er nur sehr geringfügige Notizen.

Im Jahre 1861 wird auch schon Benzol (Steinkohlenteerdestillat), mit Magnesiumoxyd gemischt, als Fleckenreinigungsmittel von Hirzel empfohlen. Er hatte im selben Jahre in Plagwitz bei Leipzig eine Petroleum-Raffinerie (der wohl kein langes Leben beschieden war) angelegt, und 1864 veröffentlichte er auf Grund seiner Erfahrungen eine Schrift, die erste derartige in Deutschland: „Das Steinöl und seine Produkte“.

Zwei Jahre früher hatte, nachdem Drake bei Titusville in Pennsylvania eine unendlich ausgiebige Erdölquelle erbohrt hatte, das Petroleum seinen Siegeslauf zum Welthandelsartikel begonnen. Es wurde in allen möglichen Fraktionen, die am schwersten siedenden als Schmiermaterial (Globeöl, Vulkan- usw. Öle) weiter zur Lichtdarstellung (Paraffin), als Salbengrundlage (Vaseline, Ungt. Paraffini), leichter siedende zu Beleuchtungszwecken (Kerosen, Photogen, Solaröl) mit Namen, die die Phantasie jedes Exporteurs oder Destillateurs frei erfand, in den Handel gebracht. Die Pharmacopoeia Borussica V. von 1863 nahm Öl. Petrae auf, das zu allen möglichen Zwecken äußerlich und innerlich verwandt wurde; ähnlich der alten Naphtha auch gegen Eingeweidewürmer und gegen Hautkrankheiten, deren Urgrund Insekten-Invasionen sind.

Es ist natürlich, daß in derselben Zeit eine Unmenge von Chemikern sich mit dem alle Welt interessierenden Körper beschäftigte. Die Journale wimmeln von Artikeln auch über Petroleum-Naphtha, Petroleum-Benzin, welchen Namen man jedenfalls ob einiger Ähnlichkeit dieses, wie man mutmaßte, auch mit den Steinkohlen, mit fossilen Produkten, mit Bitumen zusammenhängenden Körpers mit dem Steinkohlenteerdestillat gewählt hat, und Petroleum-Äther. Es machte sich wenig später auch infolge von mancherlei Unglücksfällen, die durch ein Brennmaterial mit allzu leicht siedenden, in Dampfform mit Lult gemischt explo-

dierenden²⁾ Bestandteilen hervorgerufen waren, die Notwendigkeit geltend, sich gegen solche Vorkommnisse zu schützen, und es war der weit ausblickende Hermann Hager, der 1866 in seiner „Pharmazeutischen Centralhalle“ eine Entflammungssprobe empfahl.

Als Fleckenreinigungsmittel, als „Fleckwasser“ machte ein leichtsiedendes Petroleumdestillat seit 1868³⁾ der Frankfurter Brönnner (in ovalen Flaschen mit rosa gefärbten Etiketten) volkstümlich, und in demselben Jahre machte der Hacan in Hannover bekannt, daß er es destillierte.

1872 nahm die Pharmacopoeia Germanica einen Äther Petrolei vom V. G. 0,76 auf.

Daß wenigstens nicht durchweg klar war, daß Steinkohlen- und Petroleumbenzin wesentlich verschiedene Produkte waren, geht daraus hervor, daß z. B. Heeren 1877 auf Unterschiede hinwies. Er spricht neben Petroleumäther von Naphtha, Gasolin, Ligroin. Hager empfiehlt 1880, die Steinkohlen- und Petroleumdestillationsprodukte einfach durch Vorsetzen beider Quellennamen zu charakterisieren, sie also Benzin, Petrolei und e ligno fossili zu nennen, und im selben Jahre noch spricht er seine Genugtuung darüber aus, daß die Drogengroßhandlungen, also wohl auch die Fabriken, diese Gepflogenheit angenommen hätten. Als Benzol purissimum kam ein Präparat aus Benzoesäure, ferner Steinkohlen- und Braunkohlenbenzol in den Handel. Eine neue Perubalsamprobe mit Petroleum-Benzin scheint wesentlich mit dazu beigetragen zu haben, sich die Unterschiede zwischen den beiden Präparaten vor Augen zu halten und sie durch die beiden Namen zu unterscheiden.

1881 werden verschiedene Geräte für die Entflammungsprobe besprochen, und der Abel sche wird offiziell eingeführt.

1882 schließlich nimmt das offizielle Deutsche Arzneibuch Benzinum Petrolei und Benzol (das Faraday-Mitscherlich-Mansfield sche Präparat) auf, und damit war die Namengebung in Deutschland und dank der Stellung der deutschen Chemie wohl auf der ganzen Erde festgelegt. Rauhenheim kann mitteilen, daß in Portugal Benzol noch Benzinum heißt. Das zeigt eine Rückständigkeit des „pars“, über die man sich bei diesem „totum“ nicht eben wundern wird. Die vortreffliche Pharmacopoeia of the United States hat sich dem obengedachten Namen angeschlossen. Für Benrolei gibt sie nur noch als Synonym Benzenen an. Es ist wohl anzunehmen, daß Handel

2) Die Alten kannten die leichte Entzündlichkeit der Naphtha auch schon. Plinius erzählt (2,109): „Sie hat große Verwandtschaft zum Feuer, denn dieses springt ihr sobald es in die Nähe kommt, zu.“ Die Kreusa soll auf diese Art, weil ihr, also wohl in Naphtha getauchter Kranz, dem Feuer des Altars zu nahe kam, verbrannt sein!

3) Auch die oben gegebenen Nachrichten lassen erkennen, daß diese Zahl richtig ist, und daß es sich bei der anderen Angabe in dem eben zum zweiten Male erschienenen Handbuch von Dannstädt er um einen Druckfehler handeln muß. Von Benzin spricht er gar nicht.

und Gewerbe sich ihren Wünschen anbequemen werden. Sie paßte sich übrigens Beschlüssen an, die die „American Association for the Advancement of Science“ von 1887 faßte, und der sich die wissenschaftliche Welt nicht anschloß, allerdings auch kaum anschließen konnte.

Die Endung *ine* gilt nur für Alkaloide; bei neutralen Körpern wie Benzin soll das End-*e* fortfallen. Die Endung *ol* soll Alkohole charakterisieren; die Endung *ene* soll das Kennzeichen anderer Körper, (Benzole) sein.

Demgemäß sollte Glycerin lieber Glycerol, Benzol lieber Benzeno heißen.

Beide Namen sind in der Pharmacopoeia als Synonyme beigefügt.

Darf ich von den Angaben in dem ausgezeichneten „Cours de Chimie organique“ von Gautier und Delépine, Paris 1906, auf die Wissenschaft in Frankreich schließen, so ist sie konsequenter vorgegangen als Nordamerika und wir: Der Cours spricht von Benzeno (Benzine ou Benzol) und von Ether de pétrole (V. G. 0,600—0,650) und Essence de pétrole (Ligroine du commerce) V. G. 0,659—0,720.

In England schwankt man, nach Raubenhaimer, hin und her. Doch braucht die Pharmacopoeia Benzol wie wir, und im allgemeinen scheint Benzin für das Petroleumdestillat bevorzugt zu werden.

Wie scheidet man Nickel am besten ab auf elektrolytischem Wege?

Von Dipl.-Ing. AUGUST SCHUMANN-Eisleben.

(Eingeg. d. 2/11. 1908.)

Die elektrolytische Abscheidung des Nickels ist in neuerer Zeit sehr in den Vordergrund des Interesses getreten, zumal durch eingehende Untersuchungen von A. Thiel und A. Windelschmidt¹⁾ festgestellt worden ist, daß die Cläßen'sche Oxalatmethode, die in der Praxis so viel Anwendung gefunden hatte, unbrauchbare Resultate für die Nickelbestimmung liefert. Zwar hatte Foerster²⁾ schon darauf hingewiesen, daß es wünschenswerter wäre, um die Bedingungen der Elektrolyse des Nickels möglichst einfach und übersichtlich zu machen, die Lösungen komplexer Salze überhaupt zu vermeiden und die Elektrolyse nur in Sulfatlösungen vorzunehmen. Diese Forderung ist aber praktisch nicht gut durchführbar, im übrigen auch gar nicht notwendig.

Bei der quantitativen Abscheidung des Nickels aus wässrigen Lösungen eines seiner Salze durch Elektrolyse ist es vor allen Dingen notwendig, daß der elektrische Strom das Metall regulinisch abscheidet, und daß die negativen Metalle, wie Cu, As und Sb, sowie größere Mengen von Fe, Mn und Al, welche Metalle durch analytische Arbeiten zu entfernen sind, im Elektrolyten fehlen. Deshalb sind für die Versuche zur Herstellung von Elektrolyten nur die Nickelsalze:

¹⁾ Diese Z. 20, S. 0000 (1907).

²⁾ Diese Z. 19, 1842 u. 1889 (1906.).

1. $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und
3. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

verwendet worden, in denen nur Fe in geringen Mengen als Verunreinigung vorhanden ist.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß zunächst eine Nickelammoniumsulfatlösung nach den verschiedensten Methoden der Elektrolyse unterworfen wurde und daß sodann auch aus Chloriden und Nitraten das Nickel elektrolytisch abgeschieden worden ist, obwohl allgemein die Meinung³⁾ herrscht, daß die Anwesenheit von Chloriden bei der Elektrolyse des Nickels störend wirke, und daß die Nickelabscheidung aus Nitraten nicht ausführbar sei. Diese völlig unberechtigte Annahme wird durch die stattgehabten Versuche im folgenden widerlegt.

Für die Versuche wurden drei verschiedene Elektrodenformen verwendet und zwar:

A) eine Platschale als Kathode und ein Platinteller als Anode,

B) eine Winklersche Platindrahtnetzelektrode als Kathode und eine Platinspirale als Anode und

C) ein Platinkonus als Kathode und eine Platinspirale als Anode.

Methode: Fresenius-Bergmann.

1. Versuch.

$\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ unter Zusatz von NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur

	A	B	C
	Platin- schale	Drahtnetz- elektrode	Platin- konus
Angew. Nickellösg. (ccm)	25	25	25
„ NH_3 (konz.) (ccm)	40	40	40
„ H_2O (ccm)	85	85	85
Elektrodenentfern. (cm)	1	1	0,5
Badspannung (Volt)	5,44	6,14	5,64
Stromdichte (Amp.)	0,35	0,37	0,46
Temperatur	18°	18°	18°
Dauer d. Elektrolyse (St.)	4	4	4
Angew. Nickelmenge (g)	0,1828	0,1828	0,1828
Gefunden Ni (g)	0,1826	0,1828	0,1828
Differenz (g) — 0,0002	—	—	—
„ des angew. Ni (%) — 0,11	—	—	—

Der Verlauf der Elektrolyse war normal, und die Nickelniederschläge hafteten fest an den Kathoden und hatten metallischen Glanz, so daß sie kaum vom Platin zu unterscheiden waren.

Methode: Fresenius-Bergmann⁴⁾.

2. Versuch.

$\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ unter Zusatz von NH_3 bei einer Temperatur von 60—70°

	A	B	C
Angew. Nickellösg. (ccm)	25	25	25
„ NH_3 (konz.) (ccm)	40	40	40

³⁾ Försster, Elektrochemie wässriger Lösungen (1905). Cläßen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 000.

⁴⁾ Z. analyt. Chem. 19, 314 (1906.).