

## „100 Jahre Benzol“.

Von Prof. P. WALDEN, Rostock.

Das Benzol als wissenschaftliches Problem und weltwirtschaftlicher Faktor, Betrachtungen zur Jahrhundertfeier seiner Entdeckung.

Festvortrag zum 25. Stiftungsfest des Bezirksvereins Mittel- und Niederschlesien des Vereins deutscher Chemiker am 31. 10. 1925 zu Breslau.

(Eingeg. 12./11. 1925.)

## I. Periode. Entdeckungsgeschichte.

Faraday. Mitscherlich.

Jubiläen sind Ruhe- und Ausschaupausen im hastigen Schaffen des Alltags, sie dienen der Rückschau in die Vergangenheit und dem Ausblick in die Zukunft. An das heutige Jubiläum, an das 25. Stiftungsfest des hiesigen Bezirksvereins, erlaube ich mir, ein anderes Jubiläum anzugliedern, indem ich die 100 Jahre des Benzols hier kurz schildere. Die Entwicklungsgeschichte dieser chemischen Verbindung soll uns einen Einblick in die Lebensgeschichte der Chemie, in die Biologie chemischer Entdeckungen und chemischer Entdecker vermitteln. Indem wir Vergangenes wiederbeleben, machen wir es zum aktuellen Bestandteil in der Welt von heute und morgen. Werke unserer großen Meister sollen uns, Gegenwartskämpfer, nicht allein mit Dank und Bewunderung erfüllen, sondern auch zu gleich edlem Streben, zu Höchstleistung emporheben; das große Vergangene soll für uns Lehre und Mahnung, soll Quelle neuer Kraft und neuen Mutes sein! „Wir alle leben vom Vergangenen und gehen am Vergangenen zugrunde“, so lautet ein ernstes Goethe-Wort.

Das Benzol ist tatsächlich ein ganz eigenartiger Stoff. Nicht nur könnte man diesen Kohlenwasserstoff  $C_6H_6$ , die Achse der aromatischen Chemie nennen, nicht nur ist er die Muttersubstanz von den Zehntausenden aromatischer Abkömmlinge, der Ausgangspunkt für die synthetischen Farbstoffe usw. gewesen; im Gegensatz zu dem Methan (als Urtypus der aliphatischen Reihe) hat das Benzol ein Jahrhundert lang die chemische Theorie in Bann gehalten, das Experiment und die Technik in ungeahnter Weise befruchtet und in der Weltwirtschaft und modernen Kultur sich eine bedeutende Rolle erobert. Und müssen wir nicht bekennen, daß wir trotz aller Forscherarbeit bisher weder alles Erforschbare erforscht, noch alles Erreichbare in der Benzolchemie erreicht haben? Ist nicht das Benzol noch heute ein Gegenwartsproblem für die Wissenschaft, zugleich aber ein Zukunftsproblem für die Technik?

Verweilen wir zuerst bei seiner Entdeckungsgeschichte und seinem Entdecker.

Das Benzol ist ein Kind des Kampfes zwischen der Dunkelheit und dem Licht, zwischen den Beleuchtungsformen der Vergangenheit und denen des modernen 19. Jahrhunderts, zwischen der überlieferten Öllampe und der neuzeitlichen Gasflamme. Dieser Kampf wurde vor 100 Jahren in der englischen Residenz mit großer Besorgnis und Erbitterung geführt. Die damals probe-weise eingeführte Gasbeleuchtung brachte Gelehrte und Schriftsteller in Aufregung; hielt man doch das Leuchtgas für eine Art „Schießpulver“, klagte doch ein W. Scott: „Die Welt steht auf dem Kopf, London soll jetzt in den Winternächten mit dem Kohlenrauche beleuchtet werden!“ Nicht minder laut klagte das Heer

der Ölhändler, der Dochtfabrikanten, der Strickdreher, die sich in ihrer Existenz bedroht sahen. Es spielt sich auch hier die uralte und doch immer wieder neue Tragikomödie ab, der menschliche Unverstand als Beschützer des Althergebrachten und der Gewohnheit im Kampfe gegen Neues, Besseres, Zweckdienlicheres. „Was man gewohnt war, bleibt ein Paradies“, so läßt schon Goethe seinen Mephistopheles sprechen! und sagt nicht schon Goethe: „Wüßte nicht, was sie besseres erfinden könnten, als wenn die Lichter ohne Putzen brennten!“ Allerdings, das neue gasförmige Beleuchtungsmaterial hatte auch seine Kinderkrankheiten. Es hatte einen unangenehmen Geruch. Doch noch schlimmer war etwas anderes. In den eisernen Zylindern, in welchen es im komprimierten Zustande nach den Kellern der einzelnen Häuser transportiert wurde, um von dort aus durch Röhren in die zu beleuchtenden Räume geleitet zu werden, in diesen Zylindern vollzog sich eine schlimme Veränderung des Gases. A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> beschreibt sie also: „... unähnlich dem Weine wurde es durch das Liegen im Keller nicht besser, im Gegenteil, es verschlechterte sich täglich, so daß es schon nach kurzer Frist seine Leuchtkraft nahezu vollständig eingebüßt hatte. In ihrer Verzweiflung suchten die Gasfabrikanten bei Faraday Rat und Hilfe. Dem berühmten englischen Forscher fiel es nicht schwer, die Ursache der Erscheinung zu ermitteln. Er fand, daß sich die lichterzeugenden Bestandteile des Gases schon nach kurzer Zeit in Gestalt eines wasserhellen flüchtigen Öles auf dem Boden des Zylinders angesammelt hatten“. Die Untersuchung dieses Öles führte nun zur Entdeckung des Benzols.

In mehrfacher Hinsicht ist diese kleine Entdeckungsgeschichte beachtenswert. Wir lernen aus ihr, wie kleine Ursachen zu großen Wirkungen hinüberleiten, wie der sogenannte Zufall schöpferische Leistungen hervorzaubert, wie ein technischer Fehler, eine Hemmung im praktischen Betriebe, zum belebenden Kraftfaktor, zum Katalysator in der wissenschaftlichen Forschung und Entwicklung wird.

Doch verweilen wir etwas länger bei den Resultaten der Untersuchung dieses Störenfrieds der Londoner Gasfabrikation.

Am 16. 6. 1825 teilte M. Faraday der Royal Society in London die Entdeckung eines neuen Kohlenwasserstoffs (des Benzols) mit<sup>2)</sup>. Neben der Gewinnungsmethode aus komprimiertem Ölgas gab er auf Grund der Analyse die Zusammensetzung  $(CH)_6 = 78$  und den Namen Bicarburet of Hydrogen; er bestimmte die physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Schmelzpunkt, Dichte usw.) der farblosen aromatisch riechenden, in Wasser unlöslichen und die Elektrizität nicht leitenden Flüssigkeit. Er untersuchte ihr Lösungsvermögen, z. B. für Kautschuk, und ihr chemisches Verhalten. Er fand, daß sie im Licht durch Chlorgas in eine kristallinische Substanz übergeht, daß Salpetersäure sie langsam verändert, und daß die neue Substanz einen Geruch hat „exceedingly like that of almonds“, sowie, daß konzentrierte Schwefelsäure eine neue Säure bildet. Das chemische Verhalten der neuen Verbindung war damit in den Hauptzügen charakterisiert — Chloraddition, Nitrierung, Sulfosäurebildung.

<sup>1)</sup> B. 23, 1276 [1890].<sup>2)</sup> Phil. Trans. 1825, 440; s. a. Pogg. Ann. 5, 306.

Im nächsten Jahre <sup>3)</sup> folgte eine Mitteilung über das von G a r d e n 1819 im Steinkohlenteer entdeckte Naphthalin. Er analysiert diese Substanz, gibt ihre richtige Zusammensetzung und stellt als erster deren Formel  $C_{10}H_8$  fest, erst viele Jahre nachher wird dieselbe als richtig anerkannt. Als erster führt er die Sulfurierung des Naphthalins durch und entdeckt zwei Naphthalinsulfosäuren. — So führte die Bedrängnis der Londoner Gasfabrikanten einen F a r a d a y, diesen genialen Physiker, zu seinen chemischen Untersuchungen! Waren die genannten Arbeiten seine einzigen chemischen? Nein, denn schon vorher hatte er den Einfluß der Halogene untersucht:

1820 Anlagerung von Jod an Äthylen (festes Äthylenjodid); 1821 Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Äthylen: photochemische Chlorierung und totaler Wasserstoffsatz durch Chloratome, Entdeckung von Hexachloräthan  $C_2Cl_6$ , Tetrachloräthylen  $C_2Cl_4$  (und Hexachlorbenzol  $C_6Cl_6$ ), — es sei erwähnt, daß D u m a s erst viele Jahre nachher die Substitutionsreaktion  $CH_3COOH \rightarrow CCl_3COOH$  entdeckte (etwa 1838).

1823 Verflüssigung von Cyan.

1825. Gleichzeitig mit dem Benzol isolierte Faraday im Jahre 1825 <sup>4)</sup> bei der Untersuchung der verflüssigten Produkte des Ölgases einen bei 0 ° F siedenden Bestandteil; als er denselben, auf Grund der Elementaranalyse und der Dichte, als einen Kohlenwasserstoff  $C_4H_8$  (i-Butylen) erkannte, hatte er das Homologe des bereits bekannten Äthylens  $C_2H_4$  entdeckt. Beides sind Gase und von derselben prozentualen Zusammensetzung, doch sind ihre chemischen Reaktionen und physikalischen Eigenschaften verschieden. Und Faraday hebt mit Recht hervor: „Es ist dies ein bemerkenswerter Umstand und zeigt uns, daß, obgleich die Elemente dieselben sind und im selben Verhältnis vorkommen, sie doch in einem verschiedenen Zustande der Vereinigung vorkommen.“ Damit war das erste Beispiel von isomeren (polymeren) Stoffen im gasförmigen Zustande entdeckt.

B e r z e l i u s schreibt über diese Untersuchungen in seinem Jahresbericht <sup>5)</sup> folgendes: „Eine der wichtigsten chemischen Arbeiten, womit die Wissenschaft im Laufe des Jahres bereichert worden ist, ist unleugbar Faradays Untersuchung der ölartigen Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, welche sich durch Kompression aus dem Gase von zersetztem fetten Öl, in den Gasbeleuchtungsanstalten absetzen.“

1828 Äthylschwefelsäure aus Äthylen und Schwefelsäure; deren hydrolytische Spaltung durch H e n n e l (1828) gab Alkohol und Schwefelsäure. (Erste Synthese des Alkohols! Gegenwärtig eine der technischen Synthesen des Alkohols).

Diese Schar von organischen grundlegenden Arbeiten würde genügen, um in der Geschichte der organischen Chemie einen Ehrenplatz einzunehmen. Trotz dieser glänzenden und durch Genauigkeit ausgezeichneten Untersuchungen auf dem Felde der organischen Chemie verweilte Faraday nur vorübergehend bei der letzteren, sein Geist war auf weite Horizonte gerichtet; nicht neue Stoffe lockten ihn, er suchte neue Wechselbeziehungen zwischen den im Weltenraum sich betätigenden Energien: so wurde er anstatt eines großen Chemikers einer der größten Physiker aller Zeiten. In dem geistigen Kraftfelde, das er geschaffen, bewegen sich noch heute unsere modernsten Ideen.

Fürwahr, ein eigenartiges Gelehrtenschicksal stellt

das Leben F a r a d a y s dar (1791—1867). Bis zu seinem 22. Lebensjahre ist dieser Sohn eines Schmiedes und ehemalige Volksschüler ein Buchbinderlehrling, dann wird er 1813 Gehilfe und Diener im Laboratorium der Royal Institution, bei D a v y. Bereits 1820 tritt er als origineller Experimentator hervor, es gelingt ihm erstmalig die Verflüssigung von Kohlensäure und Chlor. 1825 wird er Professor der Chemie an der Royal Institution, d. h. ebenbürtiger Nachfolger seines großen Lehrers D a v y. In dieser Stellung beginnen nun seit Ende der zwanziger Jahre, seine Experimentaluntersuchungen über Elektrizität, und damit seine Abwendung von typisch-chemischen Untersuchungen. — Wohl haben diese klassischen Untersuchungen die quantitative Epoche der Elektrochemie begründet, trotzdem wird man vielleicht als organischer Chemiker das Bedauern nicht unterdrücken, daß F a r a d a y sich von der Weiterverfolgung der organisch-chemischen Probleme abgewandt hat. Hätte nicht die organische Chemie unter den Händen eines Faraday, dessen Geist frei und unbefangen allen theoretischen Vorurteilen gegenüberstand und der einen wunderbaren Spürsinn in der Auffindung von Phänomenen und Zusammenhängen besaß, nicht ganz anders geartete Ziele und Wesensformen erlangt?

Die nächste Etappe in der Entwicklung des Benzols knüpft sich an den Namen E. Mitscherlichs (1794—1863). Wohl kennen seinen Namen die Physiker und Chemiker, indem sie ihn als den Entdecker des Isomorphismus (1819) ehren. Anlässlich dieser Untersuchung schrieb A. v. Humboldt (1822) an Mitscherlich: „... Ich sage meinem Vaterland Glück, durch Sie endlich einen so praktisch gründlichen und geistvollen Chemiker erhalten zu haben...“ Doch die Zeit überdauernd ist auch sein Verdienst in der Chemie der aromatischen Verbindungen. Er war es, der erstmalig (1833—1834) durch Erhitzen der Benzoesäure mit überschüssigem Kalk das Benzol darstellen lehrte. Sein von ihm „Benzin“ genannter Körper hatte den Siedepunkt 84 °, die Dichte 0,88 bei 13 ° und den Schmelzpunkt 7 °. Er lehrte die Reindarstellung des Nitrobenzols  $C_6H_5NO_2$  aus Benzol durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure (sein Nitrobenzol hatte die Dichte 1,209 (15 °), den Siedepunkt 213 ° und den Erstarrungspunkt 3 °), und damit begründete er die bahnbrechende Reaktion der „Nitrierung“ aromatischer Verbindungen. Beim Erhitzen des Nitrobenzols mit Kalkerde entdeckte er das Azobenzol  $C_6H_5N=NC_6H_5$  und schuf damit die Muttersubstanz der Azofarbstoffe. Durch Behandeln des Benzols mit rauchender Schwefelsäure erhielt er eine Säure, deren genaue Untersuchung sie als Benzolsulfosäure  $C_6H_5SO_3H$  erkennen ließ, und damit wies er den Weg für die nachherige technisch bedeutsame „Sulfurierung“. Durch die Behandlung des Benzols im Sonnenlicht mit Chlor (auch mit Brom) erhielt er die festen Additionsprodukte  $C_6H_6Cl_6$  (und  $C_6H_6Br_6$ ), führte also erstmalig das Benzol in die gesättigte Verbindung über <sup>6)</sup>. Wie kam nun dieser als Mineralog und Physiker bereits mit 25 Jahren berühmte Gelehrte zu der Schwenkung in das Gebiet der aromatischen Verbindungen, auf dem er ebenfalls bahnbrechend wurde?

Seine kristallographischen Arbeiten setzte Mitscherlich etwa bis zum Jahre 1833 fort, ohne daß die neuen Ergebnisse seine Erstlingsarbeit vom Jahr 1818 erreicht hätten. Die Abkehrung von diesem Gebiet und die Zuwendung zur organischen Chemie im Jahr 1833

<sup>3)</sup> Phil. Trans. 1826, 140; s. a. Pogg. 7, 104.

<sup>4)</sup> Phil. Trans. 1825, 440.

<sup>5)</sup> Jahresber. 6, 92 [1827].

<sup>6)</sup> E. Mitscherlich, Gesammelte Schriften 1896, 367—393.

hängen mit der Bearbeitung der 2. Auflage seines „Lehrbuchs der Chemie“ zusammen. Die Frage nach der Konstitution der organischen Säuren und das Studium der trockenen Destillationsprodukte nehmen sein Interesse in Anspruch, und so wird der große Kristallograph zum Entdecker in der aromatischen Chemie! Diese bahnbrechenden Studien beschäftigen ihn während der Jahre 1833 bis 1835 und brechen dann ab. In einem Briefe an Berzelius (1835) schrieb Mitscherlich folgendes: „Diese Arbeit über das Benzin . . . ist mir sehr verleidet und ich wünsche recht sehr, daß ich sie nie angefangen hätte, da es das erstmal ist, daß Du meine Ansicht nicht billigst, wodurch sie, wie die Resultate der Arbeit, für mich allen Wert verlieren.“

Es ist bemerkenswert, wie gering dieser große Physikochemiker seine organisch-chemischen Entdeckungen bewertete. Für die Biologie des Genies ist es nicht ohne Interesse, daran zu erinnern, daß auch andere bahnbrechende Physikochemiker gleichsam auf der Anfangs- oder Zwischenstufe ihrer Arbeiten die organische Chemie behandelt und wohl innerlich unbefriedigt sich alsbald der physikalisch-chemischen Richtung zugewandt haben. Man denke z. B. an Faraday, Bunsen, Mendelejeff, W. Ramsay.

Gelegentlich finden wir die Frage gestellt: Ist Faraday tatsächlich der Entdecker des Benzols, oder wird ihm diese Ehre fälschlich zugeschrieben? Wenn wir unter Benzol einen Körper verstehen, der als chemisches Individuum eine konstante chemische Zusammensetzung und genau definierte physikalische Eigenschaften aufweist, dann kann es nicht <sup>7)</sup> bezweifelt werden, daß Faraday der erste gewesen ist, welcher ein solches chemisches Individuum isoliert, dasselbe als neu erkannt, die Methode seiner Darstellung beschrieben, die chemische Zusammensetzung festgestellt, die physikalischen Eigenschaften als Erkennungszeichen bestimmt und das chemische Verhalten im allgemeinen charakterisiert hat. Alle Bemühungen, irgend welche Vorläufer, die bei der Destillation von Steinkohlen oder Öl „ein fast unschmackhaftes Wasser, ein braungelbes, unangenehm balsamisch riechendes Öl usw.“ erhalten haben wollen <sup>8)</sup>, als Entdecker des Benzols anzusprechen, erscheinen meines Erachtens als vergebliche Liebesmüh. Daß in den vielfach erhaltenen „Ölen“ bei der häufig ausgeführten Destillation usw. der Steinkohlen auch wohl Benzol vorkam, ist selbstverständlich, daß man aber aus dem undefinierbaren Gemisch das chemische Individuum Benzol hätte abtrennen und es charakterisieren können, erscheint, auf den Stand der Chemie im 18. Jahrhundert bezogen, technisch kaum ausführbar. So hat denn auch Mitscherlich (1833) bei seiner Neuentdeckung des Benzols aus der Benzoesäure Faraday eine Probe seiner Substanz zugeschickt <sup>9)</sup>, und so schrieb er in seiner klassischen Arbeit: „Die Untersuchung der Eigenschaften und der Zusammensetzung dieser Flüssigkeit zeigt, daß sie identisch ist mit dem von Faraday entdeckten Bicarburet of Hydrogen . . .“ <sup>10)</sup>. Und auch der quellenkundige Liebig erkennt ohne weiteres Faraday als den Entdecker des Benzols an (1843, s. u.).

Um den Genauigkeitsgrad der physikalischen Konstanten des Benzols zu veranschaulichen, diene folgende Zusammenstellung:

	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Dichte (flüssig)	Dichte dampfförm. d.	Mol.-Gewicht $M = d \cdot 28,9$
Faraday 1825	85,5°	+ 5,5°	0,85 (15,5°)	2,752	28,9 · 2,75 = 79,5
Mitscherlich (1833). . .	86° (84°)	7°	0,88 (13°)	2,77	28,9 · 2,77 = 80
Gegenwärtig 1925 . . .	80,5°	5,484°	0,8786 (20,4°)	2,73	$C_6H_6 = 78$

Name. Ein alter Spruch sagt uns, daß ein liebes Kind viele Namen habe. Darf es uns da verwundern, daß dieses Lieblingskind der Chemie des letzten Jahrhunderts der Namen gar viele gehabt? Faraday taufte den von ihm isolierten Stoff Bicarburet of Hydrogen, da der Stoff auf Grund der Elementaranalyse und nach der damaligen Ansicht „aus gleichen Massen Kohlenstoff- und Wasserstoffgas“ entstand. Mitscherlich benannte ihn Benzin, da er beim Erhitzen der Benzoesäure mit überschüssigem Kalk entstand, Laurent (1836) wiederum gab den Namen Phène, vom griechischen Wort für erleuchten, da Benzol im Leuchtgas vorkommt. Liebig <sup>11)</sup> schlug die Bezeichnung Benzol vor, indem er argumentierte: „Wir haben den Namen Benzin in Benzol verändert, weil die Endung auf in zu sehr an Strychnin, Chinin usw. erinnert, an Körper, mit denen er nicht die geringste Ähnlichkeit besitzt und die Endung auf ol die Eigenschaften desselben und seine Entstehung viel schärfer bezeichnet. Am besten wäre es freilich gewesen, wenn diesem Körper der Namen geblieben wäre, mit dem der Entdecker Faraday ihn bezeichnet hat . . .“

Gerhardt verwendet in seinem berühmten „Handbuch der organischen Chemie“ (Bd. III) die Bezeichnung Phenylhydrür, indem er den Rest  $C_6H_5$  als Phenyl benennt (1855).

In seinem bekannten Handbuch der organischen Chemie gebraucht Gmelin die Benennung Fune <sup>12)</sup>, (s. a. Bunze <sup>13)</sup>). Diese Bezeichnung ist aus einer besonderen von Gmelin erdachten Nomenklatur abgeleitet, die heute etwas eigenartig unser Gehörorgan berührt. So nannte er z. B. Kalium = Pate, Wismut = Marxe, Quecksilber = Kwakke; die verschiedenen Schwefelsäuren hießen Afen, Afin, Efen, Efun, Ifun, Ofun; Chlorammonium war hiernach Atil-Alak, Silbernitrat hieß Targan-Atun, Natriumphosphat = Jenatan-Alan-Apun-Weso usw. Für diese Nomenklaturmißgeburten hatte Gmelin schon einen Vorgänger in Griffins, der (um 1835) die Anzahl der Atome in seine Namen hineinbrachte. Der gewöhnliche Alaun erhielt hierbei den schönen langen Namen Kalialintriasulintetraoxynocta Aquindodeka; Fluorbarium verwandelte sich in Baliborintriaflurintetra Aqu; Calciumcarbonat oder Kalkspat wurde Calcicariproxintria. Doch genug dieser heiter wirkenden Namen, hinter denen sich jedoch ein ernstes Streben nach einer rationellen Nomenklatur verbirgt. Denn noch heute trägt ja auch unser Benzol seinen Namen nicht mit Recht, da die Endung ol den hydroxylhaltigen Verbindungen zukommt, also Alkoholen, Phenolen. Infolgedessen hatte der internationale Nomenklaturkongreß 1892 die Bezeichnung Benzen oder Benzène festgelegt. (Im Englischen heißt es demnach Benzene, im Französischen Benzène).

## II. Periode. Entwicklungsgang des Benzols von 1842—1865.

Man kann wohl als richtig hinstellen, daß die Untersuchungen Mitscherlichs über das Benzol das

<sup>7)</sup> Vgl. O. Schlenk, Z. ang. Ch. 38, 782 [1925]. Dieser Forscher gelangt zu dem gleichen Schluß.

<sup>8)</sup> Vgl. H. Schelenz, Z. ang. Ch. 21, 2577 [1908].

<sup>9)</sup> Mitscherlich, Gesammelte Werke 1890, 107.

<sup>10)</sup> l. c., 371.

<sup>11)</sup> Ann. 9, 43 [1843].

<sup>12)</sup> l. c., II, 621 [1852].

<sup>13)</sup> l. c., I, 134.

wissenschaftliche Interesse für diese Verbindung nicht unwesentlich angeregt und für neue Forschungen den Weg geebnet haben. Denn mit einer gewissen Plötzlichkeit folgen in diesem Zeitraum von 1842—1865 eine Reihe der wichtigsten neuen Beobachtungen und Entdeckungen, die als Marksteine für den Aufstieg des Benzols und der organischen Chemie zu werten sind.

Im schnellen Fluge wollen wir über, nicht durch das ungeheuer ausgedehnte Gebiet der Benzolchemie streifen und nur einige wenige Gipfelpunkte besonders nennen. 1842 führt der russische Prof. Zinin<sup>14)</sup> (in Kasan) — kurz vorher war er als Schüler Liebig's im Gießener Laboratorium gewesen — das Nitrobenzol durch Schwefelwasserstoff in Anilin über<sup>15)</sup>.

A. W. v. Hofmann<sup>16)</sup> fällt nach 40 Jahren über diese Entdeckung das folgende Urteil: „Hätte Zinin nichts anderes als die Überführung des Nitrobenzols in Anilin gelehrt, sein Name würde mit goldenen Lettern in der Geschichte der Chemie verzeichnet bleiben.“

1842 weist A. W. v. Hofmann das Anilin im Steinkohlenteer nach<sup>17)</sup>. Durch diese seine erste chemische Arbeit betritt A. W. v. Hofmann (1818—1892) dasjenige Arbeitsgebiet (aromatische und aliphatische Basen), welches später seinen Weltruhm begründen und ihn an den Ausgangspunkt der Entwicklung der synthetischen Teerfarbstoffe bringen sollte. Den Anstoß dazu gibt die gelegentliche Spende einer Probe Steinkohlenteeröl, die ein früherer Schüler Liebig's seinem Lehrer übersendet. Dieser übermittelt es Hofmann zur Untersuchung.

1845 zeigt A. W. v. Hofmann die Abscheidung des Benzols aus dem Teer, und als Reaktion zum Nachweis des Benzols lehrt er die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin durch Zink und Salzsäure<sup>18)</sup>.

1849 vollführt Mansfield im großen die Darstellung des Benzols (und Toluols) aus Teeröl<sup>19)</sup> durch fraktionierte Destillation. Zu dieser Untersuchung wird Mansfield als Schüler A. W. v. Hofmann's von dem letzteren veranlaßt.

1854 beschreibt Béchamp ein Verfahren zur Reduktion von Nitrokörpern mittels Eisen und Essig. „Wäre diese Entdeckung nicht gemacht worden, so hätte sich die Industrie der Steinkohlenteerfarbstoffe nicht entwickeln können“, so urteilte W. Perkin selbst (1896).

1856 entdeckte W. Perkin den ersten Anilinfarbstoff Mauveïn aus (toluidinhaltigem) Anilin durch Oxydation des letzteren. Wer war dieser Bahnbrecher und glückliche Entdecker? Als 15jähriger Knabe war Perkin 1853 in das Laboratorium A. W. v. Hofmann's am Royal College of Chemistry in London eingetreten, um Chemie zu lernen. Seine Studienerfolge sind derart, daß er bereits 1855, als Siebzehnjähriger, Titularassistent des großen Meisters wird. Im Brennpunkt des Arbeitsprogramms stehen damals die Untersuchungen über die Basen. Hofmann selbst hatte die Möglichkeit ins Auge gefaßt, synthetisch, aus einfacheren aromatischen Basen, etwa durch Anlagerung von Wasser usw., Chinin zu erhalten. Dem jungen Adepten schwebt nun die ehrgeizige Idee vor, diese Synthese auch seinerseits zu verwirklichen. Da sein Dienst im Laboratorium des Meisters zu solchen Versuchen keine Zeit läßt, so stellt

Perkin sie in seinem primitiven häuslichen Privatlaboratorium an. Statt Chinin erhält er eine „hoffnungslose Schmiere“, tiefdunkel gefärbt, jedoch mit färberisch brauchbaren Eigenschaften. Trotz der Warnungen seines Meisters führt er seine Entdeckung bis zur technischen Brauchbarkeit durch, und kann bereits 1857 eine eigene Fabrik für die technische Darstellung des Mauveïns eröffnen<sup>20)</sup>!

1858 entdeckt P. Grieß<sup>21)</sup> in Marburg die aromatischen Diazoverbindungen, insbesondere aus Anilin und Salpetrigsäure 1866 das Diazobenzol<sup>22)</sup>.

Als nun der jugendliche Entdecker des Mauveïns in London mit seinem technisch dargestellten Farbstoff außerordentlichen Erfolg hatte, als bald das rote Fuchsin (1859) sich in Lyon anschloß, danach das Anilinblau (1861 in Frankreich), dem ein Anilingelb, ein Aniligrün, Hofmann's Violett (1863) und Anilinschwarz (1863) folgten usw., da brach eine Zeit fieberhafter Erfindertätigkeit an. Caro<sup>23)</sup> kennzeichnet sie folgendermaßen: „Eine neue Welt war erschlossen, voll märchenhaften Reizes; für den einen ein Goldland, für den anderen ein aussichtsreiches Forschungsgebiet. Alles eilte dahin, mit unwiderstehlicher Kraft getrieben, der Fabrikant, der Gelehrte, der Kaufmann, der Abenteuerer“<sup>24)</sup>. Ein jeder wollte Farbstofffinder sein und auf diesem neuen Goldacker sich betätigen! Es war „eine Zeit des wildesten, empirischen Tastens . . . Das Goldfieber tritt ein“ (Caro).

Unwillkürlich erinnern wir uns der beißenden Satire über die Alchemisten von Einst (1676; s. Kopp, Alchemie I, 234):

Es will fast jedermann ein Alchemiste heißen,  
Ein grober Idiot, der Junge mit dem Greisen,  
Ein Scherer, altes Weib, ein kurzweiliger Rat,  
Der kahlgeschorene Mönch, der Priester und Soldat! —

Unter solchen fieberhaften Spannungszuständen entstand die moderne organische Industrie, insbesondere die technische Farbstoffsynthese. Damit stellte sich ein Arbeitskontakt zwischen der reinen und technischen Chemie ein. Damit rückte die organisch-chemische Forschertätigkeit heran an den Brennpunkt öffentlichen Interesses und wirtschaftlicher Ausnutzung für das Allgemeinwohl. Die sichtbaren Erfolge der organischen Synthese hoben das Ansehen der Chemie und trugen ihren Namen in die breitesten Volksschichten. — Doch ein wichtiges Moment schob sich wie ein schwarzer Schatten über diese neu erschlossene,

<sup>20)</sup> Vgl. B. 44, 911 [1911].

<sup>21)</sup> Ein sonderbarer, durchaus eigenartiger Forschertypus ist P. Grieß (1827—1888). Als Student in Kassel und in Marburg von so geringen Leistungen, daß sein Lehrer Kolbe zögert, ihn an eine chemische Fabrik zu empfehlen. Plötzlich (1858) Entdecker der Diazotierung; daraufhin Assistent bei A. W. v. Hofmann in London. Hier erscheint er, bekleidet mit einem Zylinderhut von seltsamen Dimensionen, um den Hals ein rotes Tuch geschlagen, dazu ein leberbrauner Überzieher und meergrüne Beinkleider, so schildert ihn Meister A. W. v. Hofmann (B. 24, 1007 [1890] Ref.). Eine wahre Musterkarte von Farben trug der künftige Entdecker der Azofarbstoffe an sich herum! Und ist es nicht sonderbar, daß dieser Farbstoffentdecker par excellence seine epochemachenden Arbeiten als Chemiker in der Brauerei des englischen Pale Ale macht (in Burton 1862—1888)?

<sup>22)</sup> L. Ann. 137, 39 [1866].

<sup>23)</sup> B. 25, 7029 [1892].

<sup>24)</sup> Aus dieser Zeit der Farbköche stammt wohl das noch in unseren Tagen gelegentlich auftretende Gerede von der Giftigkeit der Anilinfarben (infolge Arsengehalts!), sowie der Lichtunechtheit trotz der Indanthrenfarben.

<sup>14)</sup> Zinin wollte quantitativ die bereits bekannte Einwirkung des Schwefelwasserstoffs „auf die Verbindungen der zusammengesetzten Radikale“ untersuchen.

<sup>15)</sup> L. Ann. 44, 283 [1842].

<sup>16)</sup> B. 13, 449.

<sup>17)</sup> L. Ann. 47, 37 [1843].

<sup>18)</sup> L. Ann. 55, 200 [1845].

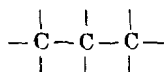
<sup>19)</sup> L. Ann. 69, 162, 478 [1894].

in allen Farben des Regenbogens schillernde Lichtmeer! Wie so oft in der Chemie, war auch diesmal die Praxis der Theorie vorausgeeilt. Man fabrizierte viele und schöne Farbstoffe, man kannte aber ihre Konstitution nicht. Man kannte nicht einmal den inneren Bau der Muttersubstanz, des Benzols bzw. Anilins selbst. Die Theorie war aber bereits im Anmarsch und der Meister, der sie ersann, war A. Kekulé.

### III. Periode. Benzoltheorie Kekulé's. Entwicklung des Benzolproblems von 1865 bis zur Gegenwart.

Es ist bemerkenswert, welch eine Summe und Mannigfaltigkeit von neuen chemischen Erkenntnissen in dem kurzen Zeitraum von wenigen Jahren — um 1860 — sich erschließt. Es ist die Lehre von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms (1857/58 Kekulé, Kolbe, Couper) und der Verkettung der Atome, es ist Pasteurs Lehre von der Asymmetrie der organischen Verbindungen und der schraubenförmigen Anordnung der Atome (1859/60), es ist die erstmalige Gliederung der organischen Verbindungen in aromatische und Fettkörper (Kekulé 1860); die erste kühne Zuckersynthese von Butlerow (1861) wird vollführt; Acetylen aus Kohle über das Calciumcarbid wird von Wöhler entdeckt (1862), und aus Acetylen stellt Berthelot synthetisch Benzol dar (1866). Alsdann tritt Kekulé (1865, ausführlicher 1866\*) mit seiner Benzoltheorie auf den Plan; in dieser Sechseckformel oder in dem Benzolring erstet nun der aromatischen Chemie dasjenige Formelbild, welches in ungeahnter Weise den Tatsachen gerecht geworden ist. Sogleich unternahm Wilh. Körner\*\*) eine Prüfung der Theorie unter gleichzeitiger Schaffung der Nomenklatur (ortho-, para- und meta-) oder Bestimmung des chemischen Ortes in den aromatischen Verbindungen, also eine Erforschung der Topographie der chemischen Molekel (1866 bis 1874).

Wie gelangte nun Kekulé zu dieser eigenartigen ringförmigen Formulierung, wo damals in der chemischen Wissenschaft die kettenförmige Struktur (spottweise sprach man von französischen „Lauskämmen“)



im Gebrauch war? Kekulé selbst schildert diesen Entstehungsakt folgendermaßen<sup>26)</sup>: „Da saß ich und schrieb an meinem Lehrbuch (etwa 1862), aber es ging nicht recht; mein Geist war bei anderen Dingen, ich rückte meinen Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleine Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge unterschied jetzt größere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt. Alles in Bewegung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfaßt den eigenen Schwanz, und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich, auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht, um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten.“ So weit der geniale Schöpfer des Benzolrings. So ward für ihn selbst der Traum ein Erlebnis, für die chemische Wissenschaft aber ein historisches Ereignis. — Der Kenner der Geschichte der alten Chemie wird bei dem obigen Bild von

der Schlange, die den eigenen Schwanz erfaßt und zum Ring sich formt, an ein anderes geheimnisvolles Symbol, an die ägyptische Schlange, die sich in den Schwanz beißt, erinnert, das Schlangenbild mit dem Spruch *εν τὸ πᾶν* wurde das Hauptsymbol der Alchemisten. Der Psychologe wird nicht den Zufall als *deus ex machina* verantwortlich machen, sondern vielleicht in jenem alchemistischen Symbol das Urbild für die fremdartige Vision erblicken, die zum Benzolring führte. War doch Kekulé wohl bewandert in der Geschichte der Chemie, und das alte Schlangensymbol konnte aus dem Unterbewußtsein, wo es eingebettet lag, gelegentlich, im Halbschlaf, wieder auftauchen. Doch kehren wir zu den Lebensdaten des Benzols zurück und ergänzen dieselben noch durch Aufzählung einiger bemerkenswerter Ereignisse.

1862 erhält A. W. Hofmann aus Fuchsin das Rosanilin und Leukanilin; 1876 ff. werden die beiden letzteren durch O. und E. Fischer in Triphenylmethan übergeführt (die Konstitution der Farbstoffe aus der Rosanilingruppe erhielt erst hierdurch ihre Aufklärung). Der älteste Farbstoff Mauveïn wurde erst 1890 durch O. Fischer und E. Hepp in seiner Konstitution erfaßt.

1877 führen Friedel und Crafts die Synthese des Triphenylmethans aus Benzol, Chloroform und Aluminiumchlorid aus.

1882 entdeckt V. Meyer in dem käuflichen reinsten Teerbenzol einen neuen Bestandteil, das Thiophen<sup>26)</sup>, er zeigt damit, daß das schon seit etwa 50 Jahren bekannte Benzol aus Teer noch weitere Geheimnisse birgt. Das Verdienst, die stereochemischen Grundvorstellungen auch auf die N-haltigen Benzolderivate übertragen zu haben, gebührt A. Werner und A. Hantzsch<sup>27)</sup>, die geometrische Isomerie der Oxime, Hydroxamsäuren und Hydrazone tritt als neues Problem der Forschung auf. Seit 1894 wird durch A. Hantzsch auch die Stereochemie der Diazoverbindungen ein Gegenstand von Experiment und Theorie. Alsdann wird das räumliche Moment durch V. Meyer (1894), durch die Schaffung des Begriffs „sterische Hinderung“, bei chemischen Reaktionen zur Geltung gebracht. Ebenfalls münden in die Stereochemie die Untersuchungen A. v. Baeyers über die Spannungen in den Polymethylenringen (seit 1885), während andererseits die von A. v. Baeyer entdeckten Hexahydrophthalsäuren zum neuen Begriff der optischen Isomerie (bei relativer Asymmetrie) hinüberleiteten (J. H. v. Hoff, 1894).

Als letzten ausgezeichneten Punkt in der wissenschaftlichen Lebenskurve des Benzols wollen wir die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung durch Debye und Scherrer<sup>28)</sup> anführen: Es konnten die molekularen Dimensionen des flüssigen Benzolmoleküls ( $4,48 \cdot 10^{-8}$  cm) bestimmt und ihre Form als diejenige eines regulären Sechsecks erkannt werden! Die Untersuchung des Diamants und Graphits schlossen sich dem an (1917). Der Diamant mit den vier untereinander gleichartigen (tetraedrischen) Valenzen ist der Grundtypus der aliphatischen Verbindungen, der Graphit aber, bei dem nach Ablösung einer Valenz das Benzolsechseck übrig bleibt, ist der Grundtypus der aromatischen Verbindungen — so lautet das Schlußergebnis von Debye und Scherrer<sup>29)</sup>. Fürwahr eine ungewöhnliche Bestätigung

<sup>26)</sup> B. 15, 2893; 16, 1465.

<sup>27)</sup> B. 23, 1 [1890].

<sup>28)</sup> Nachr. K. Ges. Wis., Göttingen 1916, 16.

<sup>29)</sup> l. c. 1917, 180; vgl. auch Eastman, Journ. Amer. chem. soc. 46, 917 [1924]; Broomé, Physik. Ztschr. 24, 124 [1923].

\*) Ostwalds Klassiker, Nr. 145.

\*\*) Ostwalds Klassiker, Nr. 174.

<sup>25)</sup> B. 23, 1306 [1890], Benzolfeier.

des vor 50 Jahren erschauten „Traumbildes“ von Kekulé!<sup>30)</sup> Daß trotz der ungezählten Versuche mit dem Benzol dieser Körper noch mancherlei Rätsel darbietet, ergibt sich aus den Untersuchungen von H. B. Baker<sup>31)</sup>, der reinstes Kahlbaumsches Benzol etwa zehn Jahre hindurch durch Phosphorpentoxyd getrocknet hatte. Das gewöhnliche reinste Benzol siedet bei 80°, das getrocknete bei 106°! Andererseits führen die letzten röntgenographischen Untersuchungen des kristallisierten Benzols (und seiner Hexasubstitutionsprodukte) zu dem Resultat, daß der Benzolring bloß zentrische und nicht hexagonale Symmetrie besitzt, daher drei verschiedene Monosubstitutionsprodukte geben könnte, was aber der chemischen Erfahrung widerspricht<sup>32)</sup>.

Und so war das Benzol ein wissenschaftliches Problem durch ein Jahrhundert. Ist dieses Problem eindeutig und allseitig gelöst? Oder geht dieses so relativ einfach gebaute chemische Individuum als eine Art eines chemischen Sphinx ins zweite Jahrhundert hinüber. Schon das soeben angeführte Beobachtungsmaterial weist auf Ungeklärtheiten hin. Dazu kommt aber noch eine Reihe rein chemischer Erfahrungen, die ihren Ausdruck in den vielen vorgeschlagenen Modifikationen der Kekulé'schen Formel finden. Wir nennen nur einige der letzteren: Claus (1867), Ladenburg (Prismenformel 1869), Körner (s. Claus; Diagonalformel 1874), L. Meyer (1872), bzw. Armstrong (1887) und A. v. Baeyer (1888) — zentrische Formel, J. Thiele (1899 Partialvalenzformel), Willstätter und Waser (1911, modifizierte Armstrong-Baeyersche Formel); ihnen folgen neuerdings die vielen auf Grund der modernen Elektronentheorie gestalteten Formulierungen, z. B. von J. Stark und Pauly (1911 ff.), Fry (1911 ff.), Fraser (1922), Bragg (1922), Huggins (1923), D. Vorländer, M. Giua, A. Angeli (1924), T. M. Lowry (1924, unterscheidet einen Ruhezustand und einen aktiven Zustand), Fuson (1925), Schröer (1925) usw. Daß die wissenschaftliche Diskussion oder dieses Rätselraten über die Konstitution des Benzols in unseren Tagen überaus lebhaft ist, sei dadurch veranschaulicht, daß z. B. im Jahre 1923 folgende Forscher sich mit diesem Problem befaßt haben: Fraser, Lely, Olivier, Prins, Schoutissen, Derx und Hermans, Huggins, Orelkin, Morse, Challengor und Ingold. Vielleicht gilt noch heute das Wort, das ein lustiger Dichter in den „durstigen Berichten“ (1886) anlässlich des damals wogenden Kampfes um die „wahre“ Benzolformel prägte. Der Schöpfer des Benzolschemas hat zur Seite die Zeit, und nun singt der Dichter:

„Ihm zur Seite sitzt die Holde, ewig junge,  
munt're Schöne —  
Sitzt die Zeit und sieht mit Lachen auf das Kampfspiel ihrer Söhne.  
„Laß den Kampf“ — so spricht sie — „toben, anders  
wird's im Lauf der Jahre,  
Bilder werden, Bilder fallen, doch bestehen bleibt das  
Wahre!““

Und so gilt noch heute die Kekulé'sche Benzolformel, nicht weil sie alles erklärt, sondern weil keine andere so viel erklärt.

<sup>30)</sup> Zur Diskussion über die Gitter des Graphits, Diamanten, bzw. Benzols vgl. a. Hassel-Marx, Ztschr. f. Physik 25, 317 [1924]; P. P. Ewald, Ztschr. f. Kristallographie 61, 1 [1925]; Beckenkamp, Z. anorg. Ch. 143, 394 [1925].

<sup>31)</sup> Journ. chem. soc. 121, 568 [1922]; 123, 1223 [1923].

<sup>32)</sup> H. Mark, B. 57, 1826 [1924]. S. auch Fußnote 30.

Hiernach wollen wir noch kurz die Rolle des Benzols im wirtschaftlichen Leben betrachten.

#### IV. Benzol als wirtschaftlicher Faktor.

Heute ist das Benzol, ein chemischer „Hans-in-allen-Gassen“, allbekannt, allen zugänglich, allseits verwendbar. Wie sah es damit in der Zeit vor etwa 50 Jahren aus?

Als A. W. v. Hofmann 1865 London verließ, nahm er als besonders kostbare Spende des greisen Entdeckers Faraday ein Glasröhrchen mit dem ersten Benzol mit nach Berlin. Die erste Benzoleinfuhr nach Deutschland! Und als R. Fittig im Jahre 1862 seine Arbeiten über die Synthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe begann, da war — nach seiner eigenen Schilderung — „kein Benzol zu kaufen, und nach wiederholten Versuchen, aus dem käuflichen Steinkohlenteer mit den unvollkommenen Einrichtungen des Laboratoriums reines Benzol abzuscheiden, zog ich vor, mir dasselbe aus der Benzoëssäure zu bereiten. Das war ein kostbares Material, denn die dazu dienende Benzoëssäure war aus der Hippursäure im Harn der pflanzenfressenden Tiere bereitet. Nein, ganz so leicht, wie man es heute zu glauben geneigt ist, war es uns damals nicht gemacht“<sup>33)</sup>. — Hören wir noch den andern, noch größeren Meister, A. W. v. Hofmann selbst: „Als ich — so sagt er (1881) — vor sechzehn Jahren (1865) die chemische Sammlung meines berühmten Vorgängers (an der Berliner Universität) übernahm, fand ich auch das noch von der ursprünglichen Untersuchung Mitscherlich's herrührende Spezimen von Nitrobenzol. Es war nicht so viel, daß man damit ein mäßiges Weinglas hätte füllen können. Heute (d. h. 1881) ist das Nitrobenzol ein Produkt der chemischen Großindustrie geworden. Es gibt Salpetersäurefabriken, welche ihre ganze Produktion ausschließlich für die Erzeugung von Nitrobenzol verwerten. Das Nitrobenzol wird alljährlich in Tausenden von Zentnern dargestellt. Und alle diese mannigfaltigen prachtvollen tinktorialen Materien, welche wir unter dem Namen „Anilinfarbstoffe“ zusammenfassen, sind Kinder des Benzols, an dessen Wiege Mitscherlich gestanden...“<sup>34)</sup>.

Die weltwirtschaftliche Bedeutung soll durch einige statistische Daten aus der Vorkriegszeit veranschaulicht werden.

An Steinkohlenteer produzierte Deutschland allein:

1873	1906	1910
85 000 t	etwa 650 000 t	1 000 000 t

Die deutsche Benzolproduktion betrug: 1899 — 9600 t, 1910 etwa 100 000 t, 1916 etwa 260 000 t, und 1922 etwa 160 000 t<sup>35)</sup>. (Für England kommen annähernd dieselben Mengen Teer, 1910 etwa 1 100 000 bis 1 300 000 t in Betracht).

An Alizarin (1869 entdeckt) produzierte Deutschland:

1873	1912	
100 t	11 500 t	
1896	1911	1913

An Indigo wurden

eingeführt	1873 t	70 t	—
ausgeführt	581 t	21 618 t	33 353 t (im Werte von 53 Mill. Mark)

Der Wert der Gesamterzeugung der Teerfarben in Deutschland kann auf etwa 250 Millionen Goldmark geschätzt werden.

<sup>33)</sup> B. 44, 1339 [1911].

<sup>34)</sup> A. W. v. Hofmann, Ein Jahrhundert chem. Forschung usw., Berlin 1881.

<sup>35)</sup> Chem. Ztg. 1922, 1115.



Gesamtausfuhr der Teerfarben aus Deutschland:

1912	etwa	96 000 t	im Werte von über 200 Mill. Goldmark
1913	"	108 000 t	" " " 217 " "

Welterzeugung der Teerfarben im Jahre 1912: etwa 496 Mill. Francs (400 Mill. Mark), davon ist der Anteil Deutschlands 340 Mill. Francs. Neben der Größe wird die Mannigfaltigkeit dieser schöpferischen Arbeit durch folgende Zahlen illustriert:

Allein die Höchster Farbwerte hatten in dem Vierteljahrhundert vor dem Kriege etwa 11 000 Farbstofftypen synthetisiert. Wie viel geistige und körperliche Energie, seelische Spannkraft und Zeit und materielle Opfer sind auf diese in trockenen Zahlen angedeutete Leistung verwandt worden? Lang war der Weg und der Verbraucher ahnt kaum, welch eine Summe von genialer Kombinationsgabe und experimenteller Ausdauer jedem von diesen Körpern gewidmet worden ist, zumal wenn sie in schlichter Bezeichnung entgegnetreten. Wie kurz und poetisch klingt z. B. Nachtgrün B, seine chemische Natur erkennt aber nur der Fachmann, wenn er den wahren Namen ausspricht: „Orthochlormetanitro-diäthylidibenzyl - paradiamino - triphenylcarbinol - disulfosaures Natrium! Es ist doch zu befürchten, daß bei Fernerstehenden durch diese sachgemäße Bezeichnung ein Verständnis geweckt wird, das im umgekehrten Verhältnis zur Länge des Namens steht!

Neben den Farbstoffen werden Benzol und seine Homologen auch zur Darstellung zahlreicher Sprengstoffe (z. B. Pikrinsäure, Trinitrotoluol und -benzol usw.) verwandt. Kurz erwähnen wollen wir, daß vor dem Kriege die Weltproduktion der Sprengstoffe etwa 400 000 t betrug.

Daß auch im Gas-Krieg der jüngsten Zeit zahlreiche Derivate des Benzols eine Rolle gespielt haben, sei nebenher erwähnt<sup>36)</sup>. Hervorzuheben ist noch, daß auch bei der Darstellung unserer modernen künstlichen Heilstoffe, Arzneimittel, Geschmacks- und Riechstoffe in überaus zahlreichen Fällen dasselbe Benzol (und seine Homologen) als Ausgangsmaterial mitwirkt. Damit ist nur die eine Seite der Benzolverwendung berührt, d. h. als Muttersubstanz für neue veredelte Stoffe. Es dient jedoch noch als Lösungs- und Extraktionsmittel in der Linoleum- und Lackindustrie, in Gummifabriken, Knochenentfettungsanlagen, chemischen Wäschereien. Alsdann: zur Carburierung des Wassergases oder Leuchtgases. Doch maßgebend ist auch seine Verwendung als Kraftquelle, im Betrieb von stehenden und Automobilmotoren geworden. Wurden doch schon 1913 für Motorenzwecke allein 58 000 t deutschen Benzols verbraucht (Angaben der deutschen Benzolvereinigung).

#### Zukunftsfragen.

Sollte die bisher billigste Quelle für die aromatischen Kohlenwasserstoffe — das Steinkohlengas — versiegen oder ein größerer Bedarf an denselben sich einstellen, so „wird es dann sicher gelingen, sie synthetisch darzustellen, sei es direkt aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff, sei es auf dem Umwege über das Calciumcarbid beim Durchleiten von Acetylen durch glühende Röhren . . .“, so sprach mit Zuversicht bereits Duisberg im Jahre 1912<sup>37)</sup>. Erwähnt sei das von F.

<sup>36)</sup> Vgl. die vorzügliche Darstellung von J. Meyer, *Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe*. Leipzig 1925.

<sup>37)</sup> Diese pyrogene Synthese wird neuerdings als praktisch wertlos bezeichnet (Kovache und Tricot, *Chimie et Industrie* 13, 361, 537).

Fischer und Mitarbeitern entdeckte Verfahren der Umwandlung von Kokerei- und Urteerphenolen durch Hydrierung (in einem verzinnten Eisenrohr bei 700 bis 750 °) in Rohbenzol<sup>37)</sup>.

Man könnte vielleicht auch daran denken, durch katalytische Hydrierung und Dehydratation das Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd sowie die natürlichen Kohlenhydrate ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> der Pflanzensubstanz mit ihren präformierten  $C_6$ -Ketten in aromatische Verbindungen umzuwandeln, oder die bereits von Berthelot beobachtete Benzolbildung aus Alkohol- und Essigsäuredämpfen beim Durchleiten durch glühende Röhren auf die beiden (heute synthetisch herstellbaren) Körper katalytisch und technisch zu gestalten. Die allmähliche Erschöpfung der Benzolvorräte wird um so eher und sicherer sich einstellen, je mehr die Nachfrage nach dem Benzol als Kraftstoff infolge zunehmender Verwendung von Motoren sich steigern wird, und je länger die technische Synthese von Benzin auf sich warten läßt.

#### V. Rückblick und Ausblick.

„Die Zeit ist selbst ein Element“, sagt Goethe. Ja, gewaltig ist die aufbauende und wandelnde Kraft und Leistung dieses Elementes! Was und wie hat es in der Lebensgeschichte des Benzols gewirkt? Wollen wir am Schluß unserer kurzen Betrachtung noch ein wenig in den Korridoren der Vergangenheit verweilen und einige Einzelbilder aus der Benzolgeschichte schärfer ins Auge fassen, — sie sind zugleich Spiegelbilder aus der Kulturgeschichte, die zu ernstem Nachdenken anregen.

Als erstes Bild — das Gießener chemische Laboratorium des großen Meisters Liebig, dieses Mekka der künftigen Meister in der Chemie. Aus aller Herren Länder pilgerten sie hierher: Neben den Deutschen A. W. Hofmann, Kekulé, Kopp, Pettenkofer, Strecker, Volhard usw. die Franzosen, ein Gerhardt, ein Wurtz, die Engländer Graham, Muspratt, Williamson, Gladstone, Playfair, aus Amerika ein Gibbs, aus Rußland ein Zinin, fürwahr eine geistige Elitesgesellschaft, eine internationale Gemeinschaft, geeint im Namen der Wissenschaft<sup>38)</sup>. — Welches Interesse wurde nun in diesem Laboratorium dem Benzol entgegengebracht?

Von Liebig wird erzählt, daß er einmal einem seiner Schüler, der den Steinkohlenteer zum Ausgangspunkte für eine wissenschaftliche Arbeit nehmen wollte, gesagt haben soll: „Lassen Sie das, mit diesem Gespüle ist nichts anzufangen“<sup>39)</sup>.

Und was hat in der Folgezeit gerade dieses Gespüle geleistet! Sind doch bisher gegen 200 chemische Verbindungen aus ihm isoliert worden. Und ist nicht gerade Liebig die Veranlassung gewesen, daß sein junger Assistent A. W. Hofmann 1842, der damals seine ersten Verbrennungen ausgeführt hatte, mit dem Gespüle einige Versuche angestellt hat: 2 Pfd. des basischen

<sup>37)</sup> Vgl. A. Faber, *Z. ang. Ch.* 36, 14 [1923].

<sup>38)</sup> Einst (1854) schrieb ein T. Graham im Namen der englischen Chemiker, indem er die vom Gießener Laboratorium durch Liebig's Genius über die Welt ausgestrahlten Wirkungen hervorhob, folgende Worte: „These benefits are limited to no one people or time. But it is felt that Englishmen may, with propriety, take the lead upon this occasion, as the impulse which you have given to chemical science has been experienced especially in England“. A. W. Hofmann, *The Faraday Lecture*, 133 [1876].

<sup>39)</sup> A. Bauer, *Zum 100 jährigen Jubiläum der Gasflamme*, 28, 1899.

Anilins wurden erstmalig gewonnen, und zwei Jahre später wies Hofmann in demselben Steinkohlenteer die ergiebigste Quelle auch für das bis dahin so seltene Benzol nach\*); und war es nicht ein Schüler Liebig's, Zinin, der die Entstehung des Anilins aus Nitrobenzol entdeckte und damit für die Konstitution des Anilins Grundlagen schuf? Und war nicht 14 Jahre später A. W. v. Hofmann seinerseits die Ursache, daß sein junger Assistent Perkin in London den ersten Anilinfarbstoff entdeckte (1856)? Hatte nicht auch Mansfield (1849) auf Hofmann's Vorschlag das Problem der technischen Benzolgewinnung aus Steinkohlenteer gelöst? Eine Art geistiger machtvoller Fernwirkung ging von Liebig und seinem Gießener Laboratorium aus.

Ein neues Bild fesselt unsere Aufmerksamkeit. Es trägt das Datum 11. März 1890, Ort der Begebenheit ist Berlin. Es stellt die von der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Ehren der 25 Jahre des Bestehens der Benzoltheorie veranstaltete Kekuléfeier dar\*\*). Wir erblicken den Präsidenten der Chemischen Gesellschaft, A. W. v. Hofmann, den Festredner und ältesten Schüler Kekulé's A. v. Baeyer, dann den trotz seiner weißen Haare jugendlich frischen Jubilar A. Kekulé selbst. Dieses denkwürdige Benzolfest ist aber zugleich ein Fest der ganzen chemischen Wissenschaft, ein Fest der „geistigen Solidarität“ der Welt. Die englische London Chemical Society übergibt durch H. E. Armstrong ihre Glückwünsche, die russische Physiko-chemische Gesellschaft hat C. A. Bischoff entsandt, die italienischen Chemiker sind durch W. Körner vertreten. Die Société chimique de Paris, die amerikanische chemische Gesellschaft, die Chemiker der Schweiz usw. haben durch Adressen und Telegramme ihre Bewunderung für den Jubilar übermittelt. Neben den Bergen von Telegrammen und Glückwunschschreiben von einzelnen Gelehrten aus allen Ländern waren noch die Adressen der chemischen Industrie oder der Farbenindustrie, welche die Rückwirkung der Benzoltheorie auf die Entwicklung der künstlichen Farbstoffe besonders hervorhoben. —

Wir nähern uns der Gegenwart. Ein neues Erinnerungsbild steigt vor unserem geistigen Auge auf; man schreibt den 24. Juli 1906, es geht wiederum um eine internationale chemische Feier und zwar in der Royal Institution. Man begeht das 50 jährige Jubiläum der Teerfarbenindustrie und begrüßt den Mann, der sie vor 50 Jahren begründete: Sir W. H. Perkin. Auch der Verein deutscher Chemiker überbringt durch seine hervorragenden Mitglieder Duisberg und Delbrück, im Namen der gesamten deutschen Chemiker, dem Jubilar seine Glückwünsche. Ein besonderes Schaustück dieser denkwürdigen Feier war die winzig kleine Probe Benzol, welche Faraday zuerst aus Steinkohlengas isoliert hatte. Und als am Abend, auf dem Festessen, Meister Duisberg seine inhaltreiche und formvollendete Rede schloß, sagte er: „Wir wünschen der englischen chemischen Industrie von Herzen Gedeihen und Erfolg. Die hier anwesenden zahlreichen Vertreter der deutschen chemischen Industrie reichen mit großem Vergnügen ihre Hand willig und gern den Brüdern diesseits des Kanals, in der Hoffnung, daß nie Feindschaft uns trennen, sondern daß in unserm beiderseitigen Interesse und für das Wohlergehen der ganzen Welt Friede und Freundschaft zwischen uns bestehen möge. . . .“<sup>40)</sup>.

\*) Liebig's Ann. 55, 200.

\*\*) Ber. der Chem. Ges. 23, 1265, 1890.

<sup>40)</sup> C. Duisberg, Abhandlungen, Vorträge u. Reden, 375, 1923.

Ein vorletztes Bild aus der jüngsten Vergangenheit. Man schreibt die Tage vom 12.—16. Juni 1925. Wiederum vermögen wir ein Benzolfest zu erschauen. Es ist London, das durch die Royal Institution, Chemical Society, der Society of Chemical Industry und The Association of British Chemical Manufacturers die 100-Jahresfeier der Benzolentdeckung begeht. . . . Im grellen Licht der verzerrten Gegenwart ist für die Chemiker desjenigen Volkes, das durch einen Mitscherlich, J. v. Liebig, A. W. v. Hofmann, Kekulé, P. Griess, A. v. Baeyer usw. das Benzol erst zu einem wissenschaftlichen und technischen Machtfaktor gemacht hat, kein Platz bei dieser Feier der chemischen Welt.

Und einige Wochen später (1.—5. 9. 1925) flattert in Nürnbergs Flaggenschmuck anlässlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker eine eigenartige Fahne, von Meister Duisberg gestiftet: Sie zeigt den Farbton des ersten künstlichen Farbstoffes, jenes Mauvéins vom Jahre 1856, jedoch nunmehr — dank dem deutschen Erfindergeist — in den lichtechtesten Indanthrenfarben; auf violetterm Grunde prangt der Zaubersechsring des Benzols, in dessen Mitte die goldenen Buchstaben V. d. Ch. (Verein deutscher Chemiker) stehen. Ja, statt des vorhin erwähnten Urmysteriums, jenes geheimnisvollen Schlangenringes mit der Inschrift „Εν τὸ πᾶν“ ersteht der uns vertraute Benzolring mit dem leuchtenden Symbol V. d. Ch. Nun wohlan: In diesem Zeichen wollen wir siegen! [A. 218.]

## Zündpunkte und Reaktionsfähigkeiten von Verkokungsprodukten.

Von KARL BUNTE, Karlsruhe.

Mitteilung aus dem Gasinstitut Karlsruhe, vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des Vereins deutscher Chemiker auf der Hauptversammlung in Nürnberg. (Eingeg. 9./10. 1925.)

Die Kenntnis der Gleichgewichte bei den für die Vergasung und Verbrennung wichtigsten Reaktionen setzt uns in die Lage, den Verlauf dieser Vorgänge bei praktisch unendlicher Reaktionszeit vorausszusagen.

Wie weit man sich aber in Wirklichkeit diesem Gleichgewicht nähert, darüber kann erst die Kenntnis der Geschwindigkeit, mit der sich die Annäherung an das Gleichgewicht vollzieht, eine Aussage ermöglichen. Clement, Adams u. Haskins\*) haben den Einfluß der Berührungszeit gezeigt (Fig. 1). In der Reaktionsgeschwindigkeit bei Mitbeteiligung einer festen Phase, kommt aber neben der Strömungsgeschwindigkeit des Gases ausschlaggebend ein Faktor zur Auswirkung, den man als Reaktionsfähigkeit des festen Körpers bezeichnen kann, und der im wesentlichen von physikalischen oder mechanischen Eigenschaften abhängt.

Die letzte Grundlage der Erkenntnis der Vergasungsprozesse, die Ergänzung der Gleichgewichte durch die Reaktionsgeschwindigkeit blieb vergleichsweise lange ungeklärt, weil dieser Begriff der verschiedenen Reaktionsfähigkeit verschiedener Erscheinungsformen der festen Phase Koks erst heute beginnt sich herauszubilden. Das Fehlen dieses Begriffes hat manche Verwirrung angerichtet. Ich erinnere nur an die Diskussion zwischen Strache und Dellwik-Fleischer über den Wert der Blasegeschwindigkeit beim Wassergasprozeß und aus neuester Zeit an die Zweifel bedeutender Hochöfner, ob der Begriff der verschiedenen Verbrennlichkeit verschiedener Kokse überhaupt mehr sei als ein Schlagwort.

\*) Bull. 7 des Buro of Mines Washington 1911.