

## 8000 Vereinsmitglieder.

Am heutigen Tage wurde das 8000ste Mitglied angemeldet. Dies läßt einen Rückblick auf die zahlenmäßige Entwicklung gerechtfertigt erscheinen, die der Verein seit seiner Gründung im Jahre 1888 genommen hat. Die Mitgliederzahl 1000 hat der Verein am 1. Juli 1894 überschritten. Am 31. Mai 1901 wurde bei der Hauptversammlung zu Dresden das 2500ste Mitglied aufgenommen. Das 4000ste Mitglied zählten wir am 15. Februar 1909, das 5000ste am 14. Oktober 1912 und das 6000ste am 30. Dezember 1919. Die folgende Inflationszeit war für die Weiterentwicklung des Vereins wenig bezeichnend. Das Anwachsen war besonders in den letzten Jahren der Inflation ganz enorm, doch mußten infolge der wirtschaftlichen Schwierigkeiten auch sehr viele Wiederaustritte in Rechnung gezogen werden. So kam es, daß wir am Schluß des Jahres 1923 zwar 8225 Mitglieder zählten, damals also schon das achte Tausend überschritten hatten, daß aber die Mitgliederzahl im Jahre 1924 wieder auf 7369 herabsank. Seitdem ist dann die Aufwärtsbewegung des Vereins in ziemlich steiler Kurve ununterbrochen erfolgt; Ende 1925 zählten wir bereits wieder 7727 Mitglieder. Die fortgesetzt einlaufenden Mitgliedsanmeldungen berechtigen uns zu der Hoffnung, daß wir uns unserem Idealziele mehr und mehr nähern, tatsächlich alle Fachgenossen in unserem Verein zusammenzuschließen. Wir bitten alle Mitglieder, durch eifrige Werbung uns zwecks baldiger Erreichung dieses Zieles zu unterstützen. Der Mitgliedsbeitrag ist trotz Steigerung aller Ausgaben und trotz des Ausbaues der Vereinszeitschrift zu ihrem heutigen Umfang auch für das nächste Jahr nicht erhöht. Er beträgt nach wie vor nur 20.— M. Werbekarten zur gefälligen Verwendung liegen diesem Heft bei.

Leipzig, 5. Juni 1926.

### Die Geschäftsführung Dr. Scharf.

#### Die Entdeckung des Anilins vor 100 Jahren.

Von Dr. O. SCHLENK, Radebeul.  
(Eingeg. 24. April 1926.)

Nachdem im vorigen Jahre die Erinnerung an Faradays Entdeckung des Benzols vor 100 Jahren vielfaches Interesse erregte, möchten wir heuer nicht versäumen, auch der ersten Beobachtung des Anilins durch einen deutschen Forscher zu gedenken. Denn schon ein Jahr nach dem Benzol wurde auch dieser interessanteste seiner Abkömmlinge aufgefunden. Zunächst sollte man natürlich an einen Zusammenhang der beiden Ereignisse denken und annehmen, daß das erste Anilin eine Frucht der Erforschung des Benzols gewesen sei, aber das war keineswegs der Fall. Im Gegensatz zu der bereits gut entwickelten anorganischen Chemie waren ja in den zwanziger Jahren des vorigen Jahrhunderts die Methoden der organischen Chemie noch nicht weit genug fortgeschritten, um die systematische Erforschung einer neuen Körperklasse erfolgreich durchführen zu können. Selbst ein Naturforscher vom Range Faradays blieb sozusagen an der Grenze des großen Reiches stehen, welches er erschlossen hatte, und dem Entdecker des Anilins erging es nicht besser. Es ist für den damaligen Stand der Chemie bezeichnend und lehrreich, zwei in demselben 8. Band von Poggendorffs Annalen (1826) erschienene wichtige Arbeiten zu vergleichen. Die eine anorganische, von Balard „Über eine eigentümliche Substanz im Meerwasser“, beschreibt das Brom als neu gefundenes Element und seine hauptsächlichsten Verbindungen in staunenswert erschöpfender Weise. Die andere, organische, von Unverdorben „Über das Verhalten der organischen Körper in höheren Temperaturen“ bringt eine Fülle neuer Beobachtungen, darunter als wichtigste die Entdeckung des Anilins, aber sie vermag die Natur der erhaltenen Verbindungen nur unvollkommen zu ergründen. Wir müssen Berzelius recht geben, wenn er in seinem Lehrbuch der Chemie <sup>1)</sup> sagt: „Es gereicht unstreitig Un-

verdorbens Scharfsinn zu großer Ehre, die durch trockene Destillation erzeugten flüchtigen Basen und Säuren entdeckt zu haben, allein seinen Untersuchungen fehlt die Vollständigkeit und seinen Beschreibungen die Klarheit, die bei einem wichtigen Gegenstand so wünschenswert sind; sie sind dagegen überreich an Einzelheiten, die man auch mit der gespanntesten Aufmerksamkeit zu keinem klaren Bild zu ordnen vermag.“ Der Grund zu diesem Mangel liegt aber nicht in der Unzulänglichkeit des Beobachters, sondern in der Schwierigkeit der selbst gestellten Aufgabe und der verwirrenden Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen. Die organische Chemie mußte sich damals noch größtenteils auf die Untersuchung von Naturprodukten beschränken und erst mühsam durch Sammeln von Beobachtungen die Methoden ausbilden, welche ein tieferes Erkennen und weiterhin eine erfolgreiche Synthese ermöglichen sollten.

Eine Bearbeitung von Naturprodukten war es auch, welche zur Entdeckung des Anilins im Jahre 1826 führte. Der zwanzigjährige Chemiker Unverdorben hatte es unternommen, eine große Anzahl verschiedenster Substanzen der trockenen Destillation zu unterwerfen, tierische Produkte wie Leim, Muskelfleisch, Knochen, Haare, Käse, und Pflanzenstoffe wie Indigo, Kleber, Tabak, Guajakharz, Kolophonium, Benzoeharz und Bernstein. Diese freilich etwas gewaltsame Methode, deren technische Anwendung bei der Leuchtgasfabrikation übrigens indirekt auch zur Entdeckung des Benzols im vorausgehenden Jahre geführt hatte, lieferte dem fleißigen, jungen Forscher eine große Reihe neuer Substanzen, die wir allerdings nach heutigen Kenntnissen nicht alle als einheitliche Verbindungen ansehen können. Das interessanteste Ergebnis brachte die Destillation des Indigos, denn sie lieferte neben vielen anderen Stoffen einen „eigentümlichen alkalischen Körper“, dem auch schon der Entdecker besonderen Wert beilegte. In Unverdorbens Veröffentlichung <sup>2)</sup> fehlen zwar die heute unerlässlich erscheinenden

<sup>1)</sup> Deutsche Übersetzung von Wöhler, 1831, Band 4, I, 687.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 8, 397 [1826].

den Angaben über Siedepunkt, spezifisches Gewicht, qualitative und quantitative Zusammensetzung, aber die Identität des beschriebenen Produktes mit unserem Anilin kann trotzdem nicht bezweifelt werden. Durch Nachprüfung eigens bestätigt wurde sie später durch A. W. Hoffmann<sup>3)</sup>, dessen Angabe, daß bei der Destillation des Indigos Anilin nur in außerordentlich geringer Ausbeute entstehe, der Beobachtungsgabe Unverdorbens das beste Zeugnis ausstellt.

Der Entdecker beschreibt das Anilin als farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser und mit diesem leicht flüchtig. An der Luft bilde es einen roten, in Wasser mit gelber Farbe löslichen Körper; rotes Lakmuspapier bläue es nicht. Den Geruch findet er stark und ähnlich dem frischen Honig, was man an reinem Anilin kaum bestätigt finden wird. Eingehender beschrieben sind das neutrale und das saure Sulfat und zwei Phosphate der neuen Base. Die große Kristallisationsfähigkeit der beschriebenen Salze veranlaßte den ersten Darsteller, die Base Crystallin zu nennen, und unter dieser Bezeichnung wurde sie in Lehrbüchern eine Reihe von Jahren als interessante Merkwürdigkeit aufgeführt, mit der man theoretisch nichts Rechtes anzufangen wußte. Ob das von Unverdorben in seiner Veröffentlichung gemachte Angebot, den Ärzten Proben seiner neuen Substanzen zur Verfügung stellen zu wollen, zu irgendwelchen Versuchen geführt hat, ist nicht bekannt geworden.

Über die Person des Anilinentdeckers wußte man lange Zeit nur sehr wenig, und es ist deshalb dankbar zu begrüßen, daß sich Schelenz<sup>4)</sup> mit Erfolg bemühte, Näheres über seinen Lebensgang in Erfahrung zu bringen. Danach wurde O. Unverdorben 1806 in der kleinen brandenburgischen Stadt Dahme geboren, war 1823—24 Schüler des chemischen Unterrichtsinstituts von Trommsdorf in Erfurt, besuchte 1824—26 die Universität Berlin, scheint aber zum großen Teil als Autodidakt in einem eigenen Laboratorium in Dahme gearbeitet und dort die Versuche gemacht zu haben, welche zur Entdeckung des Anilins führten. Ungefähr 1830 übernahm Unverdorben das väterliche Materialiengeschäft in Dahme und gab damit die wissenschaftliche Arbeit gänzlich auf, was bei seiner zweifellos hohen Begabung sehr zu bedauern ist. Er erlebte noch die Erkenntnis der hohen Wichtigkeit des Anilins und den ersten Teil der großartigen Entwicklung der Teerfarbstoffe, sicher mit Interesse, vielleicht auch mit Reue darüber, daß er sich allzu früh von seinen so erfolgreich begonnenen Forschungen zurückgezogen hatte. Vielleicht ist es sogar damit zu erklären, daß er bis zu seinem in Dahme 1873 erfolgten Tod als ein „wunderlicher Hagestolz“ galt.

Mit Unverdorbens grundlegender, wenn auch noch sehr unvollkommener Arbeit ist die Entdeckungsgeschichte des Anilins keineswegs beendet. Es wurde vielmehr ähnlich dem Benzol noch mehrmals entdeckt, und zwar in so interessanter Weise, daß eine zusammenfassende Schilderung an Hand der Originalarbeiten vielleicht willkommen ist, auch wenn sie nichts Neues zu bieten vermag.

Der erste Chemiker, welcher nach Unverdorben Anilin in Händen hatte, war Runge<sup>5)</sup>. Er isolierte aus einer großen Menge Steinkohlenteeröl in sehr geschickter Weise mehrere neue Verbindungen, deren wichtigste er Carbonsäure, Pyrrol, Leukol und Kyanol nannte. Das letztere, identisch mit unserem Anilin, erhielt er durch mehrmalige Destillation wässriger Auszüge aus Stein-

kohlenteer in abwechselnd alkalischer und saurer Lösung, fraktionierte Kristallisation der Oxalate von Leukol und Kyanol und Zerlegung des „kleesauren Kyanols“ mit Soda als flüchtigen basischen Stoff von schwach eigenartigem Geruch, der mit Säuren gut kristallisierende farblose Salze gab. Als besonders charakteristisch für die vermeintlich neue Base erkannte Runge die „intensive prächtig veilchenblaue“ Färbung mit Chlorkalklösung und die ebenso starke Gelbfärbung mit Hollundermark oder Fichtenholz, zwei Reaktionen also, welche noch heute hauptsächlich zum Nachweis von Anilin benützt werden. Die genannte veilchenblaue Färbung veranlaßte ihn, die Base Kyanol oder Blauöl zu nennen. Runge beschreibt an den angegebenen Stellen das Kyanol selbst und eine Anzahl seiner Salze recht eingehend, doch abgesehen von einer sehr unrichtigen Chlorbestimmung im Chlorhydrat ohne Analysen. Seine Angaben über die Carbonsäure sowohl wie über die gefundenen Basen bestritt Reichenbach<sup>6)</sup> heftig, doch in unklarer und unsachgemäßer Weise. Zur Abwehr stellte aber Runge<sup>7)</sup> in einer ausführlichen Tabelle die Eigenschaften seiner neuen Verbindungen im Vergleich mit den von Reichenbach beschriebenen Produkten aus Holzteer genau fest und glaubte, wie er sich mit Recht sehr spöttisch ausdrückt, „hierdurch die bescheidenen Zweifel seines verehrten Freundes, des Herrn Dr. Reichenbach, hinlänglich beseitigt zu haben.“

Der dritte Entdecker des Anilins, der in St. Petersburg arbeitende Chemiker J. Fritzsche<sup>8)</sup> erhielt die interessante Base ebenso wie der erste aus Indigo, doch nach einem weit ergiebigeren Verfahren. Er schmolz den Farbstoff mit Kali und bezeichnete die vermeintlich neue, in einer Ausbeute von 18—20% entstehende Substanz mit dem Namen Anilin, abgeleitet von dem portugiesischen Wort anil für Indigo oder dem botanischen Namen einer Indigopflanze Indigofera anil. Den Siedepunkt bestimmte er zu 228°, also um 45° zu hoch, das spezifische Gewicht richtig zu 1,028, und stellte nach den von ihm als erstem ausgeführten Elementaranalysen die noch heute gültige Formel  $C_6H_5N$  auf. Fritzsche untersuchte auch eine Anzahl von Anilinsalzen und beobachtete ein dunkelgrünes bis schwarzblaues Oxydationsprodukt bei der Behandlung mit Chromsäure. Die Gleichheit von Crystallin und Anilin machte Erdmann<sup>9)</sup> wahrscheinlich. Er knüpfte an diese Vermutung eine ganz unberechtigt abfällige Beurteilung von Fritzsches Arbeit, der sich überraschenderweise Liebig<sup>10)</sup> mit noch schärferen Worten anschloß. Eine zweite, tatsächlich vortreffliche Arbeit Fritzsches<sup>11)</sup> über die Anthranilsäure als Zwischenprodukt bei der Kalischmelze des Indigos und ihre Zerlegung in Anilin und Kohlensäure beim Erhitzen belehrte Liebig aber doch eines Besseren, denn in einem Nachtrag zu dieser Arbeit nennt er Fritzsches Versuche „ganz besonders interessant“ und würdigte sie sogar einer eigenen Nachprüfung.

Den wichtigsten Fortschritt in der weiteren Erkenntnis des Anilins brachte, zunächst unbewußt, eine Arbeit des russischen Chemikers Zinin<sup>12)</sup>. Er fand, daß aus Nitronaphthalin und aus Nitrobenzol durch Einwirkung von Schwefelammonium stark basische Verbindungen entstanden, von welchen er die aus Nitrobenzol erhaltene

<sup>5)</sup> Pogg. Ann. 31, 497 [1834].

<sup>7)</sup> Ebenda 32, 328 [1834].

<sup>8)</sup> Ann. 36, 84 [1840].

<sup>9)</sup> J. prakt. Ch. 20, 457 [1840].

<sup>10)</sup> Ann. 36, 89 [1840].

<sup>11)</sup> Ann. 39, 76 [1841].

<sup>12)</sup> Bull. scientif. de St. Peterbourg 10, 18 und Ann. 44, 283 [1842].

<sup>3)</sup> Ann. 47, 55 [1843].

<sup>4)</sup> Z. ang. Ch. 34, 31 [1921].

<sup>5)</sup> Pogg. Ann. 31, 65 und 513 [1834]; 32, 308 [1834].

und Benzidam genannte als ölige Flüssigkeit beschreibt mit Siedepunkt  $200^{\circ}$ , schwerer als Wasser und darin unlöslich, mit Säuren weiße, kristallisierbare Salze bildend. Nun war es Fritzsche, welcher im gleichen Band der zitierten russischen Zeitschrift (Seite 352) die Identität dieses Benzidams mit seinem Anilin und dem Crystallin Unverdorbens glaubhaft machte, und damit zum erstenmal das Anilin in Beziehungen zum Benzol brachte. Es muß auffallen, daß auch der von Zinin gefundene Siedepunkt wesentlich zu hoch ist ( $200^{\circ}$  statt  $183^{\circ}$ ), wenn auch nicht so falsch wie der von Fritzsche angegebene. Als Grund dafür mangelhafte Instrumente anzunehmen, ist zwar billig, aber man denkt doch unwillkürlich daran, daß Liebig und Wöhler<sup>13)</sup>, allerdings 10 Jahre früher, den Siedepunkt des Benzoylchlorids nicht bestimmen konnten, da sie kein Thermometer besaßen, welches über  $130^{\circ}$  ging!

Experimentell sicher festgestellt wurde die Gleichheit der bisher unter vier verschiedenen Namen beschriebenen, jedesmal für neu gehaltenen Produkte endlich von A. W. Hofmann in seiner ausgezeichneten Arbeit „Chemische Untersuchung der organischen Basen im Steinkohlenteeröl“<sup>14)</sup>. Er hatte Gelegenheit, in der Asphaltfabrik von Dr. Sell (der späteren Farbenfabrik Öhler) in Offenbach a.M., 500–600 kg Steinkohlenteeröl mit Salzsäure auszuschütteln und aus der mit Kalkmilch alkalisch gemachten Lösung die Basen abzutreiben. Nach Wiederholung dieser Operation erhielt Hofmann etwa 2 kg eines noch sehr übel riechenden Basengemisches, welches er weiter unter Liebigs Leitung in dessen Laboratorium in Gießen bearbeitete. Verhältnismäßig leicht gelang es ihm, durch fraktionierte Destillation das von ihm nach Runge's Vorschlag Kyanol genannte Anilin vom Leukol (Chinolin) zu trennen und über das oxalsäure Salz in reinen Zustand zu bringen. Er fand zum erstenmal den richtigen Siedepunkt  $182^{\circ}$  und machte sehr gut mit der Theorie übereinstimmende Analysen. Auch die übrigen Angaben Hofmanns über Löslichkeit, Lichtbrechung, Leitfähigkeit, physiologische Wirkung und analytisches Verhalten des Anilins sind sehr korrekt. Besonders wichtig war der experimentell durchgeführte Nachweis, daß Crystallin, Anilin, Kyanol und Benzidam ganz gleichmäßig die sehr charakteristischen Färbungen sowohl mit Chlorkalk als mit Chromsäure gaben und deshalb unter Berücksichtigung der auch sonst gleichen Eigenschaften als identisch angesehen werden mußten. Der junge Forscher empfahl, den ältesten Namen Crystallin beizubehalten, aber Berzelius bevorzugte in seinem Jahrbuch die Bezeichnung Anilin und diese wurde von da an ganz allgemein angewendet. Hofmann analysierte auch eine Anzahl Anilinsalze und Doppelsalze, untersuchte ferner die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure usw. auf Anilin und stellte damit auch die wesentlichsten chemischen Eigenschaften der Verbindung fest, welche in der Folgezeit von allen organischen Körpern vielleicht am genauesten untersucht worden ist. Sprechen die Ergebnisse des damals 25 Jahre alten Hofmann für seine ungewöhnlich große Experimentierkunst, so sind die daran geknüpften kurzen aber interessanten theoretischen Betrachtungen wohl mehr auf Anregung seines Lehrers Liebig zurückzuführen. Dieser hatte in seinem Handwörterbuch<sup>15)</sup> als möglich angenommen, daß das von Unverdorbens entdeckte Crystallin „die Amidverbindung eines dem Äthyl ähnlichen Radikals  $C_{12}H_{10} + Ad$  darstellt“, was unserer Bezeichnung

$C_6H_5-NH_2$  entspricht. Die Versuche Hofmanns machten diese Annahme noch wahrscheinlicher und dieser selbst sagte deshalb: „Wenn man mit Laurent die Carbonsäure als das Hydrat eines organischen Radikals  $C_{12}H_{10}$  (nach heutiger Schreibweise  $C_6H_5$ ) ansieht, so läßt sich das Kyanol als die Amidverbindung derselben betrachten.“ Zum Beweis suchte Hofmann das Phenol in Anilin überzuführen, was ihm aber nicht gelang; es ist aber bekannt, daß gerade seine späteren ausgezeichneten Arbeiten über die aliphatischen und aromatischen Basen die oben genannte Theorie auf das Vollkommenste bestätigten.

Mit Hofmanns Arbeit kann die Entdeckungsgeschichte des Anilins als abgeschlossen angesehen werden; seine weitere Geschichte ist mit der der Anilinfarbstoffe aufs engste verknüpft. Es sei daran erinnert, daß Perkin 1856 das Mauvein, den ersten verwendbaren Anilinfarbstoff herstellte, dem sich 1859 das prachtvolle Fuchsin von Verguin und weiter eine unabsehbare Reihe synthetischer Farbstoffe anschlossen. Immerhin aber vergingen 65 Jahre, bis durch Heumanns überraschend einfache Indigosynthese (1890) der von Unverdorbens gezeigte Weg vom Indigo zum Anilin auch umgekehrt vom Anilin zum Indigo gangbar wurde. [A. 91.]

## Zur Kenntnis des Prozesses der Pyrit-Abröstung.

Von GUSTAV F. HÜTTIG und PAUL LÜRMANN.

Physikalisch-chemische Abteilung des chem. Laboratoriums der Universität Jena.

(Vorgetragen von G. F. Hüttig auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker im Mai 1926 in Kiel.)

(Eingeg. 9. April 1926.)

1. Bei dem Prozeß der Abröstung des Pyrits verbleibt bekanntlich ein Anteil des Schwefels (durchschnittlich etwa 3–6% des ursprünglichen Gesamtschwefels) als unverwerteter und für die Weiterverarbeitung des zurückbleibenden Eisenoxydes sehr schädlicher Bestandteil im Röstgut zurück. Da die Menge dieses zurückbleibenden Schwefels im hohen Maße von der mechanischen Beschaffenheit des Kiesel vor und während des Prozesses abhängig ist, so wird der Praktiker im allgemeinen dazu neigen, diese Erscheinung auf mechanische Einschlüsse von Eisensulfiden zurückzuführen, die während des Röstprozesses der Einwirkung der Röstgase entgehen. Der Wissenschaftler wird hierin insofern zustimmen, als sich mit Hilfe der sich auf die stöchiometrischen Gesetze stützenden Phasenregel das ständige Vorhandensein mindestens zweier solcher Phasen ( $Fe_2O_3$  und etwa  $FeS$ ) im Gleichgewichtszustande nicht erklären läßt, also eine durch mechanische Hemmungen behinderte Einstellung glaubhaft erscheint. (Literatur: Abschn. 14 A.)

2. Langjährige Experimentaluntersuchungen auf anscheinend diesem Problem zunächst ganz fern liegenden Gebieten führten mich auch zu zahlreichen Beobachtungen über das Verhalten solcher unverhältnismäßig fest gebundener und schwer entfernbarer Rückstände. Wenn aus einem Stoff etwa von der Zusammensetzung AB (z. B.  $FeS$  oder  $FeO \cdot SO_3$ ) die eine Komponente B durch ein Überführen in die Gasphase entfernt werden soll (z. B.  $FeS \rightarrow Fe[\text{fest}] + S[\text{gasf.}]$  oder  $FeS + O_2 \rightarrow Fe_2O_3[\text{fest}] + SO_2[\text{gasf.}]$  oder  $FeO \cdot SO_3 \rightarrow FeO[\text{fest}] + SO_3[\text{gasf.}]$ ) und wenn der Vorgang im Prinzip durch das Schema  $AB[\text{fest}] \rightarrow A[\text{fest}] + B[\text{gasf.}]$  darstellbar ist (wobei B im freien oder chemisch gebundenen Zustand in die Gasphase übergehen möge), so zeigt es sich, daß sehr häufig die letzten zu entfernenden Anteile von B viel fester gebunden sind, als die übrigen. Dies muß verständlich bleiben, wenn man die die stöchiometrischen Verhältnisse darstellende Reaktionsgleichung streng anwendet, da ja dann

<sup>13)</sup> Ann. 3, 253 [1832].

<sup>14)</sup> Ann. 47, 37 [1843].

<sup>15)</sup> Band I, 699 [1842].